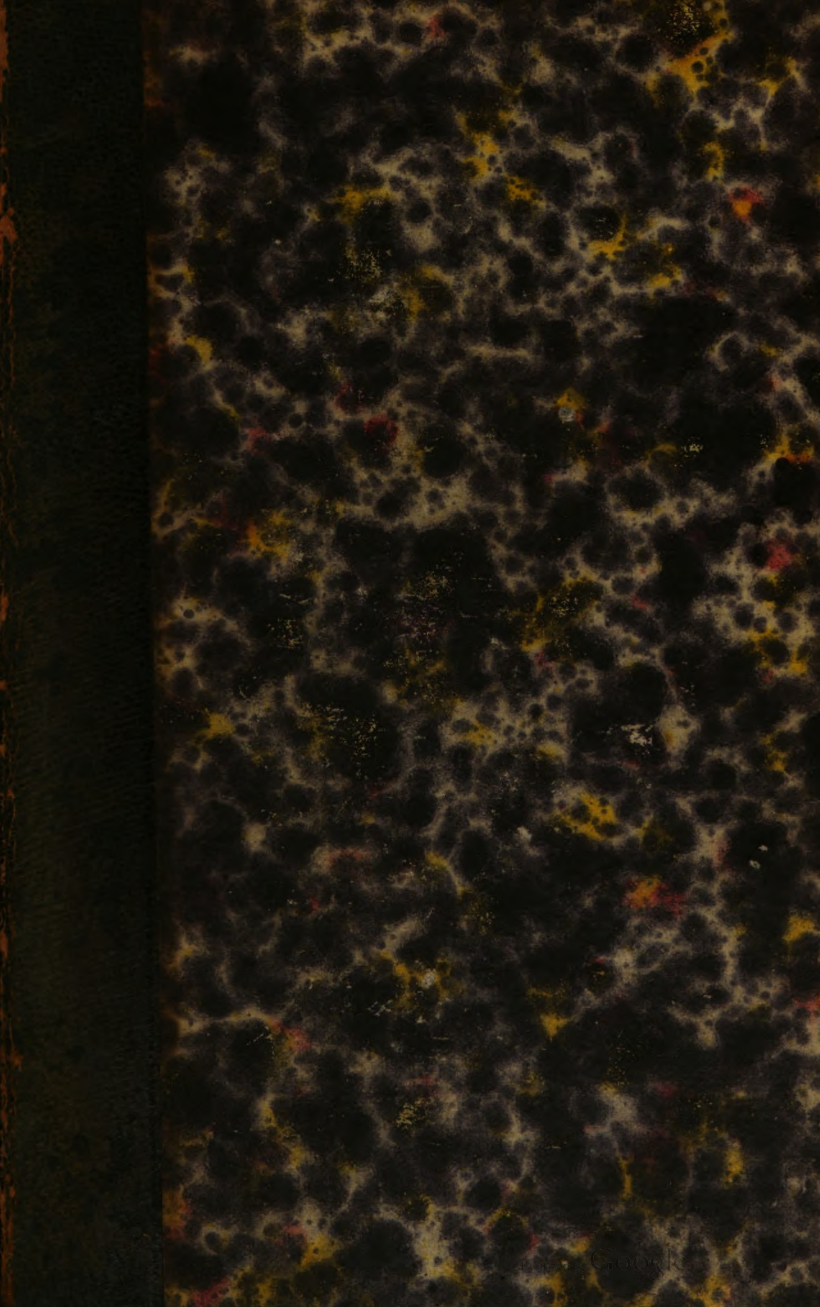
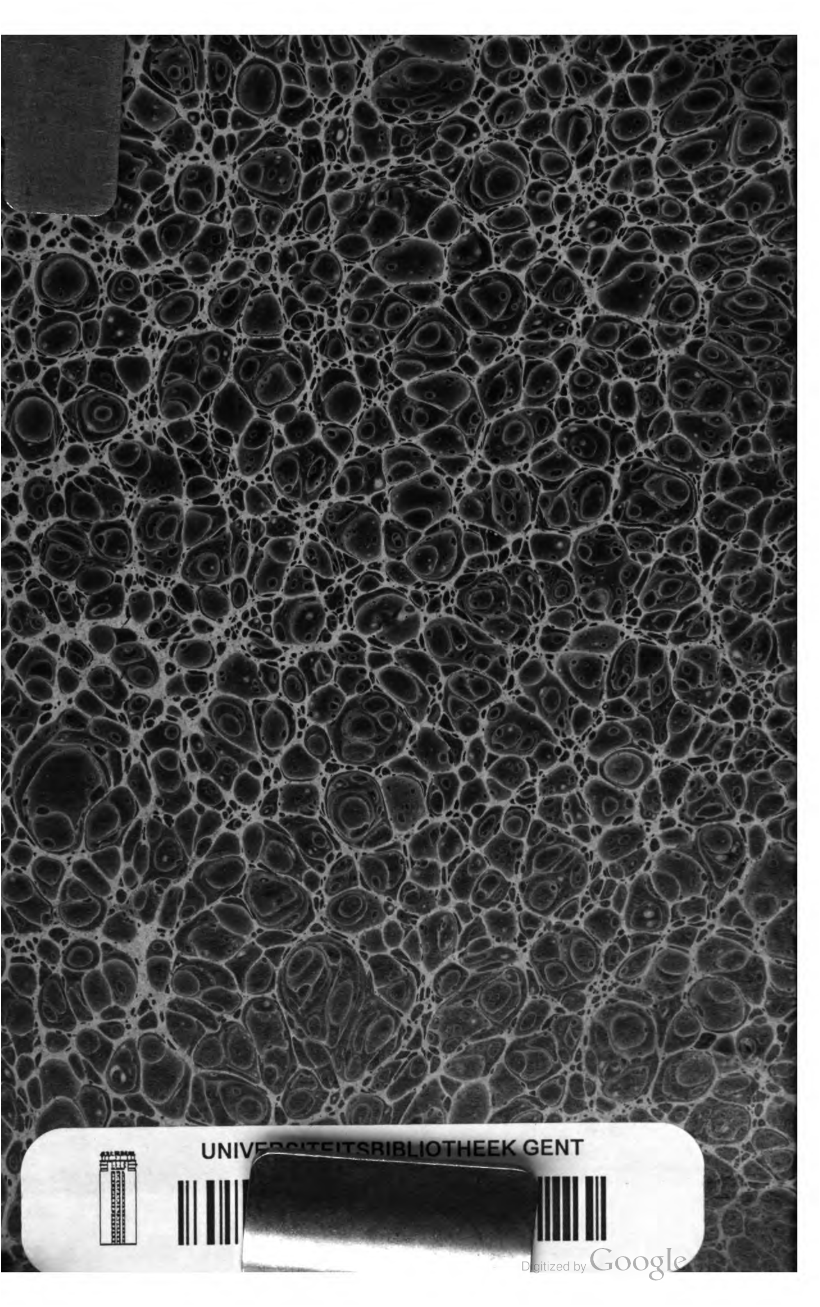
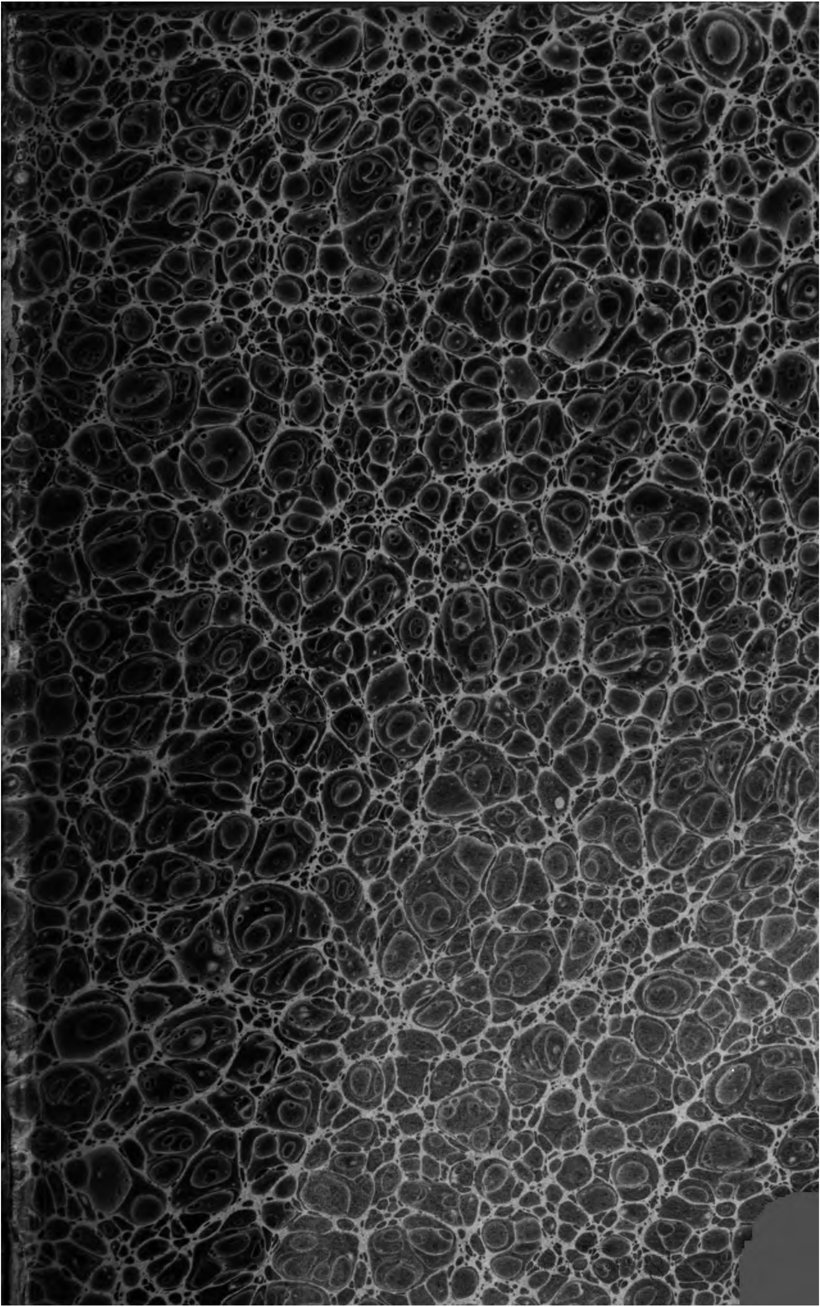


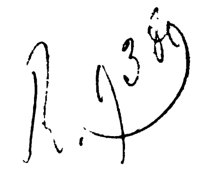

UNIV
BIBLIOTHEEK GENT
Digitized by Google



COURS ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

TOME I



PARIS. — TYP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

COURS ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

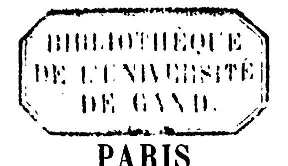
PAR

M. V. REGNAULT

Ingénieur en chef des Mines;
Directeur de la Manufacture impériale de Sèvres;
Professeur au Collège de France et à l'École polytechnique;
Membre de l'Académie des sciences, de la Société royale de Londres,
des Académies de Berlin, de Saint-Pétersbourg, de Madrid, de Stockholm, de Turin
d'Upsal, de Philadelphie, de la Société italienne, etc., etc.

CINQUIÈME ÉDITION

TOME PREMIER



PARIS

VICTOR MASSON — 17, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

L. LANGLOIS — RUE DES MATHURINS-SAINT-JACQUES, 10

1859

COURS

ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

INTRODUCTION

§ 1. Lorsqu'on met les différents corps de la nature en présence les uns des autres, il se manifeste diverses espèces de phénomènes. Quelquefois ces phénomènes se révèlent par des altérations profondes dans la constitution des corps; d'autres fois, au contraire, les corps acquièrent des propriétés plus ou moins passagères, mais qui n'altèrent en aucune façon leur constitution apparente, et qui ne changent pas sensiblement leurs poids respectifs. Ainsi, lorsqu'on frotte une tige de verre avec un morceau de drap, on donne à cette tige la propriété d'attirer les corps légers, tels que des barbes de plume, des petits fragments de papier, etc., etc., mais la tige de verre ne présente aucune altération apparente pendant qu'elle possède cette propriété.

Lorsqu'on présente un aimant à une petite distance, ou mieux, au contact d'un barreau de fer doux, on communique à celui-ci la propriété d'attirer des objets en fer, mais cette propriété s'évanouit aussitôt que l'on retire l'aimant.

Si l'on frotte avec un aimant, non pas un barreau de fer doux, mais un barreau d'acier, celui-ci acquiert la propriété d'attirer les objets en fer, même hors de la présence de l'aimant, et il conserve cette propriété pendant longtemps.

Dans ces diverses circonstances, la tige de verre, le barreau de fer et le barreau d'acier, en acquérant des propriétés nouvelles, n'ont subi aucune altération *sensible* dans leur constitution, et ont conservé le même poids.

Si l'on mêle ensemble de la limaille de cuivre et du soufre pulvérisé, on peut obtenir un mélange très-intime des deux matières. Cependant, quel que soit l'état de ténuité auquel les parcelles des deux substances sont réduites, il est toujours facile de distinguer, à la loupe ou au microscope, les parcelles de soufre des parcelles de cuivre, et l'on conçoit, à la rigueur, la possibilité d'en opérer mécaniquement la séparation. Mais, si l'on soumet le mélange à l'action de la chaleur, il se produit bientôt un phénomène très-brillant; une vive lumière se manifeste, et il y a développement d'une grande quantité de chaleur. Si l'on observe la masse au microscope, après que ce phénomène s'est effectué, on reconnaît que sa constitution a complétement changé; il n'est plus possible de distinguer les parcelles de cuivre de celles du soufre; les particules des deux corps se sont intimement unies, elles se sont *combinées* et constituent une nouvelle substance parfaitement distincte de celles qui ont servi à la produire.

Un morceau de fer, abandonné à l'air, ne tarde pas à se couvrir d'une couche ocreuse à laquelle on donne vulgairement le nom de *rouille*. Si le morceau de fer reste exposé longtemps à l'air humide, il se change complétement en cette matière ocreuse, qui ne présente plus aucune des propriétés caractéristiques du fer. Si l'on a eu soin de peser le morceau de fer lorsqu'il était intact, et qu'on détermine ensuite le poids de la matière ocreuse qui résulte de l'altération, on reconnaît que le fer a augmenté de poids d'une manière très-sensible. Dans cette circonstance, le fer s'est combiné avec un des principes constituants de l'air, l'oxygène; il s'est combiné également avec une partie de l'eau qui existe toujours dans l'air à l'état de vapeur, et le résultat de ces combinaisons est une nouvelle substance complétement différente, par ses propriétés, de celles qui sont entrées dans sa composition.

Ainsi les différents corps de la nature manifestent, quand on les met en présence ou en contact, deux classes de phénomènes bien distincts : des phénomènes plus ou moins durables qui ne se révèlent par aucun changement matériel dans leur constitution, et des phénomènes qui entraînent, au contraire, une altération profonde, un changement complet dans leur nature et dans toutes leurs propriétés.

La première classe de phénomènes fait partie du domaine de la physique; la seconde classe appartient à la chimie. Ainsi nous dirons que la CHIMIE *est cette partie des sciences naturelles, qui traite des phénomènes qui se passent au contact des corps, en tant que ces phénomènes amènent un changement complet dans la constitution de ces corps*. Mais, comme il est essentiel que les corps que l'on fait ainsi réagir les uns sur les autres soient définis préalablement d'une ma-

nière nette, et que les propriétés générales qui les caractérisent soient d'abord parfaitement connues, la science chimique doit se composer nécessairement d'une partie descriptive, dans laquelle on donne, pour ainsi dire, le *signalement* de chaque corps, signalement d'après lequel il est possible de le reconnaître ensuite dans toutes les circonstances.

§ 2. **Distinction des corps en corps simples et en corps composés.** — Les chimistes divisent les corps en *corps simples* et en *corps composés*. Les *corps composés* sont ceux desquels on peut extraire plusieurs substances, différentes entre elles par leurs propriétés, et différentes de la substance primitive. Ainsi notre sel marin ordinaire peut être décomposé en deux substances : le chlore et le sodium; le nitre ou salpêtre peut être décomposé en potasse et en acide azotique. Ces deux dernières substances sont elles-mêmes des corps composés; car, de la potasse, on peut extraire du potassium et de l'oxygène; et, de l'acide azotique, on retire de l'oxygène et de l'azote. Au contraire, le chlore, le sodium, le potassium, l'oxygène et l'azote, soumis à toutes les réactions qu'il a été possible de réaliser jusqu'ici dans les laboratoires, n'ont jamais été décomposés en d'autres principes; c'est ce qui a déterminé les chimistes à les considérer comme des corps simples.

Ainsi on donne le nom de *corps simples* aux substances qui, soumises aux diverses réactions que nous pouvons produire aujourd'hui dans nos laboratoires, n'ont pas été résolues en d'autres substances. Nous ne voulons pas affirmer par là que ces corps soient réellement simples; il est très-possible que les progrès futurs de la science nous permettent, par la suite, d'opérer des décompositions qui ont résisté à nos moyens actuels; et qu'alors un certain nombre des corps que nous regardons aujourd'hui comme simples, peut-être même tous ces corps, seront considérés comme des corps composés.

§ 3. **Divisibilité de la matière**. — L'expérience journalière nous montre que les corps peuvent être réduits en particules très-petites; mais cette divisibilité de la matière est-elle indéfinie, ou s'arrête-t-elle à une certaine limite à partir de laquelle les particules sont réellement insécables par les moyens mécaniques? Les anciens philosophes ont beaucoup discuté sur cette question, mais leurs efforts n'en ont pas beaucoup avancé la solution. Les recherches de la chimie moderne ont été plus heureuses; elles ont établi, d'une manière à peu près incontestable, que la divisibilité de la matière est limitée. Les chimistes admettent que les corps sont formés, en dernière analyse, de particules excessivement petites, et indivisibles par les moyens mécaniques; ils donnent à ces particules le nom de *molécules* ou d'*atomes*. Les molécules des corps simples sont nécessaire-

ment simples elles-mêmes. Les molécules des corps composés sont, au contraire, complexes; mais toutes ces molécules complexes sont semblables entre elles et constituées de la même manière.

§ 4. **Différents états des corps.** — Les corps se présentent à nous sous trois états différents : l'*état solide*, l'*état liquide* et l'*état gazeux*. Quelques corps peuvent être obtenus facilement sous ces trois états; ainsi l'eau, qui est liquide à la température ordinaire de nos climats, se présente à l'état solide, sous forme de glace, pendant nos grands froids d'hiver; tandis qu'en la soumettant à l'action de la chaleur on lui fait prendre facilement l'état de fluide aériforme ou de vapeur. Un grand nombre de corps peuvent être observés sous deux états, l'état solide et l'état liquide; tels sont la plupart des métaux : le plomb, l'étain, le cuivre, l'argent, l'or, etc. Mais quelques-uns, comme le fer, le platine, exigent, pour passer de l'état solide à l'état liquide, les plus hautes températures que nous puissions produire dans nos fourneaux. On est parvenu, dans ces derniers temps, à obtenir, au moyen de la pile, des températures beaucoup plus élevées, et ces températures ont suffi pour gazéifier plusieurs métaux, notamment l'or, l'argent, le cuivre, etc.

La plupart des substances qui sont gazeuses à la température ordinaire passent à l'état liquide lorsqu'on les soumet en même temps à une forte compression et à une température très-basse. Les gaz hydrogène, azote et oxygène sont les seuls qui aient résisté jusqu'ici à la liquéfaction; mais on ne peut guère douter que ces gaz eux-mêmes ne se liquéfient quand on emploiera des moyens de compression plus énergiques et un froid plus considérable.

La plupart des gaz qui ont été liquéfiés ont été amenés à l'état solide par un grand refroidissement. Il a suffi de supprimer successivement la pression qui maintenait le gaz liquéfié; celui-ci tend alors à reprendre l'état gazeux; mais, comme il faut, pour cela, qu'il absorbe une certaine quantité de chaleur latente, que le gaz qui se forme enlève à la partie restée liquide, la température de celle-ci s'abaisse souvent assez pour que le liquide se congèle.

On peut conclure de là que tous les corps de la nature seraient susceptibles de prendre les trois états, si on les mettait dans des conditions favorables de température et de pression. Nous remarquerons, cependant, qu'un grand nombre de corps solides ne peuvent pas être liquéfiés, parce qu'ils se décomposent lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur. Ainsi le carbonate de chaux se décompose à la chaleur rouge, en laissant dégager un de ses principes constituants, le gaz acide carbonique; et, à cette température, il n'a pas éprouvé la fusion. Mais on peut empêcher ce dégagement de l'acide

carbonique, en renfermant le carbonate de chaux dans un canon de fusil hermétiquement fermé; il subit alors la fusion à une température qui n'est pas beaucoup supérieure à celle qui produisait sa décomposition lorsqu'il se trouvait sous la pression de l'atmosphère.

§ 5. **Force d'agrégation ou de cohésion.** — La force qui réunit les molécules similaires d'un corps simple ou d'un corps composé porte le nom de *force d'agrégation* ou *de cohésion*. Cette force est très-grande dans les corps solides; elle est presque insensible dans les corps liquides, et complétement nulle dans les fluides élastiques. Dans ces derniers, les particules se repoussent, au contraire, et ne sont maintenues à leurs distances actuelles que par les pressions qui s'exercent sur les parois de l'enceinte qui renferme le fluide.

§ 6. **Affinité chimique.** — La force qui réunit les molécules simples constituant une molécule d'un corps composé porte le nom d'*affinité chimique*. C'est en vertu de cette force que les molécules des corps simples se combinent pour former les corps composés. L'affinité chimique varie beaucoup, suivant les circonstances dans lesquelles les corps se trouvent placés; elle ne s'exerce pas facilement entre les corps solides, parce que le contact des molécules ne peut pas devenir assez parfait. Pour que l'affinité chimique puisse s'exercer librement, il faut que les corps soient désagrégés, et, cette désagrégation ne s'obtenant que d'une manière incomplète par la pulvérisation mécanique, il faut les amener à l'état liquide ou à l'état gazeux. Les anciens chimistes exprimaient ce fait en disant : *Corpora non agunt, nisi soluta*. Dans beaucoup de cas, il suffit que l'un des corps soit amené à l'état liquide ou gazeux.

L'affinité chimique entre deux corps varie beaucoup selon la température. Ainsi la chaux et l'acide carbonique se combinent facilement à la température ordinaire pour former du carbonate de chaux, et le carbonate de chaux se décompose à la chaleur rouge en laissant dégager son acide carbonique. A la température ordinaire, l'affinité chimique entre la chaux et l'acide carbonique est considérable; tandis que, à la température de la chaleur rouge, cette affinité est nulle.

§ 7. **Loi des proportions multiples***. — Lorsque deux corps simples A et B se combinent, 1 molécule de A se combinera avec 1, 2, 3, 4... molécules de B, ou bien, 2 molécules de A se combineront avec 1, 2, 3, 4, 5, 7... molécules de B; ou enfin, 3 molécules de A pourront se combiner avec 5, 7... molécules de B, et ainsi de suite. Il est évident, d'après cela, que *dans les diverses combinaisons qu'une substance* B *peut former avec le même poids d'une substance* A,

* Cette loi a été énoncée, pour la première fois, en 1807, par Dalton.

les quantités pondérales de la substance B *seront entre elles dans des rapports rationnels et commensurables.* Ce fait, qui a été parfaitement démontré par l'expérience, est la principale preuve que nous invoquons pour établir la divisibilité limitée de la matière, et l'existence des molécules indivisibles. L'expérience nous montre même que les rapports les plus simples sont ceux qui se présentent le plus fréquemment; ainsi on rencontre ordinairement dans les corps composés les rapports de 1 : 2, de 1 : 3, de 1 : 4, de 1 : 5, ou les rapports de 2 : 3, de 2 : 5, de 2 : 7. Cette loi, qui règle les rapports suivant lesquels deux corps se combinent, porte le nom de *loi des proportions multiples.* Nous verrons, par la suite, à mesure que nous étudierons les corps composés, les expériences qui établissent cette loi d'une manière incontestable.

§ 8. **Des différents caractères physiques et organoleptiques qui servent à spécifier les corps.** — Nous employons pour spécifier les corps, pour en établir le signalement, divers caractères qui sont fondés, tantôt sur les apparences ou propriétés physiques des corps, tantôt sur les impressions qu'ils produisent sur nos organes. Les premiers sont appelés *caractères physiques*, les autres ont reçu le nom de *caractères organoleptiques.*

Les principaux caractères physiques auxquels les chimistes ont recours pour spécifier les corps sont les suivants :

1° Les divers états du corps, c'est-à-dire les conditions de température et de pression dans lesquelles le corps présente l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux;

2° Sa couleur dans ces divers états;

3° La nature de son éclat quand celui-ci peut être spécifié par comparaison. Ainsi on dit : *éclat métallique, éclat vitreux, éclat résineux*, etc.

4° Sa dureté plus ou moins grande si le corps est à l'état solide, ou sa fluidité plus ou moins parfaite quand il est à l'état liquide;

5° Sa pesanteur spécifique ou densité, c'est-à-dire le poids de l'unité de volume du corps;

6° Les formes régulières ou cristallines que le corps affecte;

7° L'aspect que présente la cassure fraîche du corps, lorsque celui-ci est solide. Ainsi on dit : *cassure vitreuse, cassure cristalline, lamelleuse ou à petits cristaux, cassure grenue*, etc.

Les caractères organoleptiques se réduisent aux impressions que le corps exerce sur les organes du goût, de l'odorat et du toucher; ainsi on indique par comparaison la saveur et l'odeur du corps; on dit que le corps est rude au toucher, gras au toucher, etc., etc.

Parmi les caractères physiques que nous venons d'énumérer, il y

en a quelques-uns qui sont susceptibles d'une mesure numérique précise, ce qui leur donne une plus grande valeur pour la définition du corps. Telles sont : la pesanteur spécifique du corps et les températures auxquelles il change d'état. La détermination rigoureuse de sa forme cristalline fournit également un des caractères les plus essentiels ; l'étude de ces formes cristallines joue un grand rôle dans nos classifications des corps et dans les théories chimiques modernes.

§ 9. **Des formes cristallines.** — Lorsqu'on observe superficiellement les différents corps solides que nous rencontrons dans la nature, on est porté à croire que leur forme extérieure ne présente rien de régulier et qu'elle peut varier à l'infini. Mais, si l'on soumet ces corps à une étude plus attentive, on reconnaît que la plupart sont susceptibles de prendre, dans certaines circonstances, des formes régulières * qui sont parfaitement semblables dans les divers individus d'une même substance. Il y a plus : la plupart des substances qui nous apparaissent avec des formes extérieures irrégulières présentent dans leur cassure récente, des indices évidents d'une texture régulière ou cristalline ; de sorte que la masse totale du corps n'est qu'une agrégation d'une infinité de petits cristaux enchevêtrés les uns dans les autres. Ces cristaux rudimentaires sont souvent si petits, que nous ne parvenons à les distinguer qu'en observant la cassure à la loupe ou au microscope ; d'où l'on peut inférer qu'il en existe encore de beaucoup plus petits qui échappent à nos moyens d'observation.

La texture cristalline des corps, bien loin d'être un cas exceptionnel, est, au contraire de beaucoup, le cas le plus général.

La plupart des substances que nous préparons dans nos laboratoires sont susceptibles de *cristalliser*, c'est-à-dire de prendre des formes géométriques régulières, et nous observons que, lorsque cette opération se fait dans des *circonstances identiques*, les formes des divers individus cristallins sont parfaitement semblables entre elles : à tel point, que ces formes donnent un des caractères les plus certains pour distinguer les unes des autres les substances cristallisées.

Les formes cristallines qu'affectent les différents corps de la nature paraissent, au premier abord, variables à l'infini ; mais une étude attentive de ces diverses formes a fait reconnaître quelques lois générales auxquelles ces formes obéissent, et qui en limitent considérablement le nombre.

La considération des formes cristallines des corps occupe déjà une place importante dans nos théories chimiques. Cette importance de-

* La science de la cristallographie a été principalement établie par les beaux travaux de Bergmann, de Romé de Lisle et de Haüy.

viendra plus grande encore lorsque la science cristallographique sera plus répandue, et que les chimistes s'attacheront à déterminer avec précision les formes cristallines des corps qu'ils étudient. Il m'a paru nécessaire d'exposer ici les principes de cette science ; ils n'exigent du lecteur que la connaissance de la géométrie élémentaire.

PRINCIPES DE LA CRISTALLOGRAPHIE.

§ 10. Les formes cristallines sont terminées par des faces planes ; en général, à chaque face plane correspond dans le cristal une face qui lui est rigoureusement parallèle : au moins, lorsque le cristal est isolé et régulièrement terminé sur tout son contour. Le plus souvent, les cristaux sont implantés sur une masse solide, de sorte que l'on ne voit qu'un sommet du cristal, et que l'on ne peut en observer qu'une moitié : il est donc souvent difficile de vérifier la proposition que nous venons d'énoncer sur le parallélisme des faces deux à deux : mais il n'existe presque point de cristaux implantés qui n'aient été trouvés quelquefois isolés et complets, et justifiant alors cette proposition. On est donc fondé, par analogie, à supposer qu'il en serait de même de tous les cristaux s'ils n'étaient pas implantés, et à les représenter habituellement complets avec leurs deux extrémités.

§ 11. Les cristaux ont toujours des angles saillants et jamais d'angles rentrants. Et cependant lorsqu'on observe une réunion d'un grand nombre de cristaux, par exemple la cavité d'une roche dont les parois sont couvertes de cristaux et que les minéralogistes appellent une *géode de cristaux*, ou lorsqu'on observe une cristallisation obtenue dans nos laboratoires, on remarque beaucoup d'angles rentrants, ce qui semblerait infirmer la proposition précédente ; mais ces angles rentrants sont produits par l'accolement de deux cristaux individuels, et on n'en observe jamais sur un individu cristallin isolé.

§ 12. **Clivage.** — Les substances cristallisées ne se cassent pas avec une facilité égale dans tous les sens ; en général les cassures se font suivant des faces planes. Ces cassures suivant des faces planes peuvent être reproduites indéfiniment sur le même cristal, parallèlement à elles-mêmes, de sorte que la matière peut être divisée en un grand nombre de lames à faces parallèles. Ce mode de cassure porte le nom de *cassure lamelleuse*. Cette propriété des cristaux est connue depuis longtemps des lapidaires, qui l'utilisent pour tailler les pierres précieuses. Ainsi le diamant présente une cassure lamelleuse suivant quatre sens différents ; les lapidaires en profitent pour enlever par la cassure les parties défectueuses, et abréger ainsi considérablement le travail de la taille du diamant. Ils appellent cette opération

cliver le diamant. On donne le nom de *clivages* aux faces parallèles qui s'obtiennent ainsi sur un cristal par la cassure.

Un même cristal possède plusieurs sens de clivage; c'est ce que l'on exprime ordinairement en disant qu'il présente *plusieurs clivages;* mais ces clivages ne sont pas toujours également faciles. Certains clivages sont très-faciles à constater par la cassure, même lorsque celle-ci est dirigée au hasard; d'autres ne s'effectuent qu'en prenant plus de précautions, et encore sont-ils souvent très-imparfaits. Ainsi le carbonate de chaux présente trois clivages également faciles, inclinés l'un sur l'autre de 105° 5′, et par l'effet desquels la substance se casse toujours suivant des fragments rhomboédriques. Le sulfate de chaux présente également trois clivages, mais l'un d'eux est beaucoup plus facile que les deux autres; il en résulte que le cristal a une tendance à se diviser en lames, et au moyen d'une lancette on peut en séparer facilement des lames d'une minceur extrême. Si l'on cherche à casser ces lames entre les doigts, les autres clivages se manifestent immédiatement et donnent lieu à des lames parallélogrammiques.

§ 13. **Solide de clivage**. — La réunion des plans de clivage constitue une forme géométrique constante dans tous les individus d'une même substance cristallisée; on appelle cette forme *solide de clivage.*

§ 14. **Arêtes du cristal**. — On appelle *arêtes* d'un cristal les lignes suivant lesquelles les faces du cristal se coupent. On distingue les arêtes en *arêtes obtuses* et en *arêtes aiguës,* suivant que les faces qui déterminent ces arêtes forment entre elles un angle obtus ou un angle aigu.

§ 15. **Angles du cristal.** — Trois ou un plus grand nombre de faces qui se réunissent sur un point forment un angle solide, que les minéralogistes appellent simplement, mais improprement, un *angle* du cristal. On classe les angles d'après le nombre de leurs faces : ainsi on dit : angle à 3 faces (fig. 1); angle à 4 faces (fig. 2); angle à 6 faces (fig. 3), etc., etc.

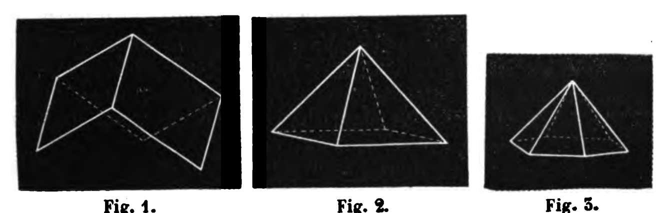


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

§ 16. **Formes simples et formes composées**. — Quelquefois

les cristaux ne sont terminés que par des faces semblables entre elles. Tels sont : l'octaèdre régulier formé par 8 triangles équilatéraux (fig. 4); l'hexaèdre régulier ou cube, qui est terminé par 6 carrés (fig. 5); le dodécaèdre hexagonal, formé par 12 triangles isocèles (fig. 6). Ces formes sont dites des *formes simples*.

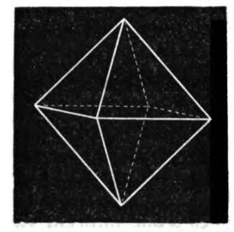


Fig. 4.

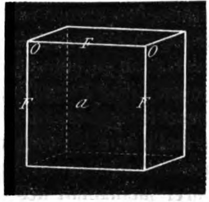


Fig. 5.

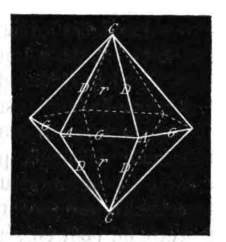


Fig. 6.

On appelle, au contraire, *formes composées* les formes qui renferment des faces d'espèces différentes. La figure 7 représente une forme composée ; elle est formée par 6 faces carrées et 8 triangles équilatéraux. La figure 8 est également une forme composée; elle est formée par 6 faces rectangulaires et par 12 triangles isocèles.



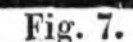


Fig. 7.

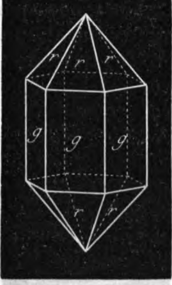


Fig. 8.

Si, dans un cristal composé, on conçoit toutes les faces d'une même espèce prolongées de manière à faire disparaître les faces de l'autre espèce, on obtient une forme simple. Les faces triangulaires de la figure 7, étant prolongées, donneront l'octaèdre régulier (fig. 4). Si l'on prolonge, au contraire, les faces carrées de manière à faire disparaître les faces triangulaires, on obtient l'hexaèdre (fig. 5).

On voit, d'après cela, que les formes composées résultent de la combinaison d'autant de formes simples qu'il y a de faces d'espèces différentes dans ces formes composées; nous pouvons donc appeler la forme composée dont nous venons de parler (fig. 7) une *combinaison de l'octaèdre et de l'hexaèdre.*

Il arrive souvent qu'en prolongeant les faces de même espèce d'un cristal composé on obtient une forme illimitée qui ne peut pas terminer à elle seule un cristal. Ainsi, par exemple, en supposant prolongées les 6 faces rectangulaires de la figure 8, on

obtient un prisme régulier à 6 faces indéfinies. Si l'on prolonge, au contraire, les 12 faces triangulaires, on obtient un solide fermé, le dodécaèdre hexagonal (fig. 6).

Il est clair que les faces qui donnent lieu à un solide illimité ne pourront pas former à elles seules un cristal; elles se présenteront toujours en combinaison, soit avec des faces qui, prolongées, donneront un solide fermé, soit avec des faces qui, par leur prolongement, donnent des formes ouvertes ou indéfinies.

§ 17. **Formes dominantes et formes secondaires.** — En général, dans un cristal composé, l'une des formes simples qui le constituent est plus développée que les autres, et donne au cristal son aspect général; cette forme prend alors le nom de *forme dominante,* tandis que les autres formes de la combinaison portent le nom de *formes secondaires;* leurs faces sont souvent appelées *faces modifiantes.* Ainsi les figures 9 et 10 représentent, toutes deux, des combinaisons de l'octaèdre avec l'hexaèdre; mais, dans la figure 9, les faces *o*, qui appartiennent à l'octaèdre, sont beaucoup plus développées que les facettes *a*, qui appartiennent à l'hexaèdre, et donnent au cristal un aspect octaédrique; on dira donc que sa forme est *un octaèdre modifié par les faces du cube.* Au contraire, la figure 10 présente l'aspect du cube dominant, et on l'appellera *hexaèdre modifié par les faces de l'octaèdre.*

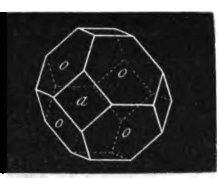


Fig. 9.

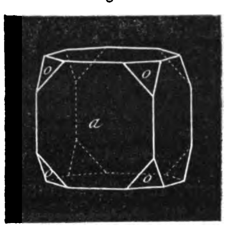


Fig. 10.

§ 18. **Troncatures.** — Lorsque, dans une combinaison de plusieurs formes simples, une arête de la forme dominante est remplacée par une face parallèle à cette arête, comme dans la figure 11, on dit que l'arête est *tronquée,* et la face modifiante s'appelle *face* ou *facette de troncature de l'arête.* Cette face de troncature peut être également inclinée sur les deux faces de la forme dominante qui renferment l'arête tronquée; on dit alors que la troncature est *droite* ou *tangente :* c'est le cas de la figure 11. Dans le cas contraire, on dit que la troncature est *oblique.*

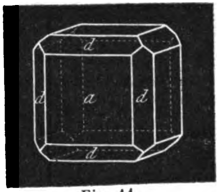


Fig. 11.

Souvent les angles de la forme dominante se trouvent tronqués et les faces de troncature sont *droites* ou *obliques,* selon que leurs

inclinaisons sur les faces de la forme dominante qui déterminent l'angle sont égales ou inégales. La figure 9 représente l'octaèdre régulier dont les angles sont tronqués par les faces de l'hexaèdre; la figure 10 représente un hexaèdre dont les angles sont tronqués par les faces de l'octaèdre. Dans les deux figures les troncatures sont droites.

Lorsqu'une face de troncature oblique d'un angle se trouve également inclinée sur les deux faces qui forment une des arêtes de cet angle, on dit que la troncature *repose symétriquement* sur cette arête; ainsi, dans la figure 11, la face de troncature est également inclinée sur les deux faces, *elle repose symétriquement sur l'arête*. Dans le cas contraire, elle *repose obliquement* sur l'arête.

On dit, de même, qu'une face de troncature *repose symétriquement sur une face* de la forme dominante, lorsque la ligne d'intersection de ces deux faces forme des angles égaux avec les deux arêtes adjacentes de la face dominante; on dit, au contraire, qu'elle *repose obliquement* sur cette face, quand ces angles sont inégaux.

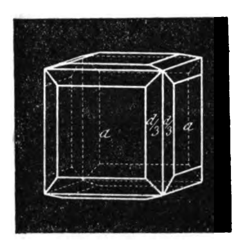


Fig. 12.

§ 19. **Biseaux.** — Les arêtes de la forme dominante sont souvent remplacées par deux faces parallèles à ces arêtes, et également inclinées sur les faces adjacentes; on dit, dans ce cas, que l'arête est remplacée par un *biseau*. C'est ce qui arrive dans la figure 12, où les arêtes de l'hexaèdre sont remplacées par des biseaux.

§ 20. **Pointements.** — Un angle de la forme dominante se trouve souvent remplacé par un autre angle plus obtus; on dit alors qu'il s'est formé un *pointement* sur l'angle. Quelquefois les facettes du pointement sont en même nombre que les faces qui formaient l'angle primitif, comme dans la figure 13; d'autres fois il n'y en a que la moitié, comme dans la figure 14. Les facettes du pointement reposent symétriquement, tantôt sur les faces (fig. 13), tantôt sur les arêtes de l'angle (fig. 14).

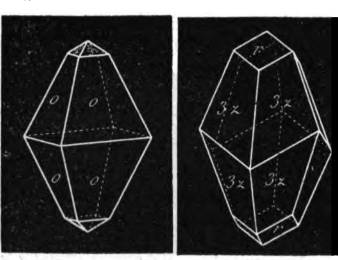




Fig. 13. Fig. 14.

§ 21. **Centre du cristal.** — Dans un cristal quelconque, simple ou composé, il existe un point tel, que toute droite qui y passe et

qui se termine aux faces du cristal se trouve divisée en ce point en deux parties égales. Ce point est le *centre du cristal.*

§ 22. **Axes du cristal.** — Il existe dans toutes les formes simples certaines lignes passant par le centre du cristal et autour desquelles les faces sont disposées symétriquement; on donne à ces lignes le nom d'*axes du cristal.* Quelquefois le cristal présente plusieurs systèmes d'axes, tel est l'hexaèdre régulier. Si l'on joint, en effet, par des lignes, les centres des faces opposées (fig. 15), on aura trois lignes rectangulaires qui jouiront de la propriété énoncée, et qui, par conséquent, sont des axes; on obtient un second système d'axes en joignant les angles opposés (fig. 16); cela donne un système de 4 axes formant entre eux des angles de 70° 32′; enfin, si l'on joint deux à deux les milieux des arêtes opposées (fig. 17), on obtient un système de 6 axes comprenant entre eux des angles de 60°. Tous les axes de l'hexaèdre qui font partie d'un même système sont égaux entre eux.

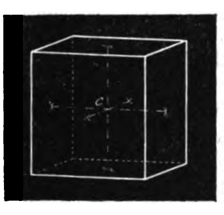


Fig. 15.

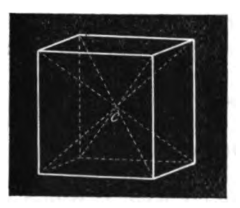


Fig. 16.

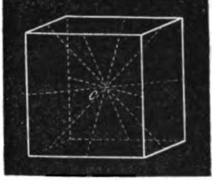
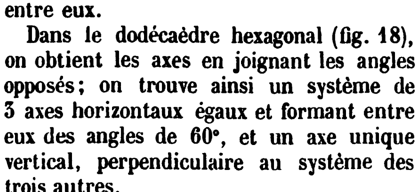


Fig. 17.



Dans le dodécaèdre hexagonal (fig. 18), on obtient les axes en joignant les angles opposés; on trouve ainsi un système de 3 axes horizontaux égaux et formant entre eux des angles de 60°, et un axe unique vertical, perpendiculaire au système des trois autres.

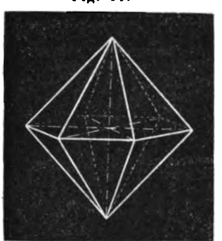


Fig. 18.

Dans l'octaèdre oblique à base rhombe (fig. 19), les axes sont encore les lignes qui joignent les angles opposés; les axes de cette figure sont tous les trois inégaux et inclinés les uns sur les autres.

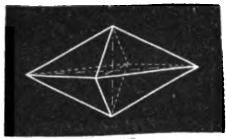


Fig. 19.

§ 23. **Placement du cristal.** — Pour étudier avec plus de facilité les diverses formes cristallines, il est utile de donner aux cristaux

une position déterminée, on est convenu de les placer de manière que l'un de leurs axes soit vertical. Ainsi, pour l'hexaèdre, on adopte ordinairement, pour système d'axes, le système des trois axes rectangulaires qui joignent les centres des faces opposées. Comme ces trois axes sont parfaitement semblables entre eux, il est clair qu'il n'y a aucune raison de choisir l'un ou l'autre de ces axes, et, quel que soit celui que l'on place dans la direction verticale, la figure présente exactement le même aspect.

Lorsque, dans le système d'axes d'une figure cristalline, il se trouve un axe unique qui n'a pas d'analogue dans le système, on choisit toujours cet axe pour le mettre dans la position verticale, et on lui donne le nom d'*axe principal;* les autres axes sont alors appelés *axes secondaires*. Le dodécaèdre hexagonal (fig. 18) est placé de manière que son axe unique soit vertical.

L'octaèdre à base rhombe (fig. 19) présentant trois axes dissemblables, on peut choisir pour axe principal l'un quelconque de ces axes, et lui donner la position verticale; mais, lorsqu'on a fait choix de l'un de ces axes, il est convenable de le conserver pendant tout l'examen du cristal.

La condition des axes secondaires ne doit pas non plus rester arbitraire lorsque l'on veut étudier les divers cristaux que présente une même substance. Dans toutes nos figures, les cristaux seront placés de manière que l'un des axes secondaires soit dirigé dans le plan de la figure.

§ 24. **Définition des systèmes cristallins.** — L'étude attentive des diverses formes composées que nous présente le règne minéral a fait reconnaître que des formes simples quelconques ne pouvaient pas se combiner ensemble. *On ne rencontre jamais, sur un même cristal, que des formes simples qui ont des systèmes d'axes identiques.*

Ainsi nous rencontrons fréquemment le cube et l'octaèdre régulier combinés ensemble; de même, le rhomboèdre se trouve combiné avec le prisme régulier à 6 faces; mais on ne trouve jamais le rhomboèdre ou le prisme à 6 faces combiné avec l'octaèdre régulier ou avec l'hexaèdre. Le rhomboèdre et le prisme régulier à 6 faces ont un système d'axes composé de 3 axes semblables faisant entre eux des angles de 60° et situés dans le même plan, et un quatrième axe perpendiculaire sur les trois autres; tandis que, dans le cube et dans l'octaèdre régulier, on ne trouve aucun système d'axes analogue.

On donne le nom de *système cristallin* à la réunion des différentes formes qui ont des systèmes d'axes semblables.

Les cristallographes ont distingué six systèmes cristallins :

1° Le premier système, ou système cristallin régulier, est caractérisé par 3 axes semblables et perpendiculaires entre eux;

2° Le deuxième système est caractérisé par 3 axes perpendiculaires, mais dont 2 seulement sont semblables entre eux;

3° Le troisième système cristallin est caractérisé par 4 axes, dont 3 sont semblables, disposés dans le même plan, et se coupent sous des angles de 60°; le quatrième axe est d'espèce différente et se trouve perpendiculaire au système des trois autres;

4° Le quatrième système cristallin est caractérisé par 3 axes dissemblables et perpendiculaires entre eux;

5° Le cinquième système cristallin est caractérisé par 3 axes dissemblables; 2 de ces axes sont obliques l'un sur l'autre, mais le troisième axe est perpendiculaire au système des deux autres;

6° Le sixième système cristallin est caractérisé par 3 axes dissemblables qui sont obliques les uns sur les autres.

Nous allons passer successivement en revue les principales formes cristallines qui constituent ces différents systèmes.

1° *Système cristallin régulier.*

§ 25. Les formes de ce système sont caractérisées par 3 axes semblables, perpendiculaires entre eux. On trouve encore dans ces formes d'autres systèmes d'axes, comme nous l'avons vu plus haut; mais ces autres systèmes n'introduisent aucune considération nouvelle, et le système cristallin régulier se trouve complétement défini par les 3 axes rectangulaires semblables, qui seront les seuls que nous considérerons.

Les principales formes simples qui appartiennent à ce système sont :

1° L'*octaèdre régulier* (fig. 20), formé par 8 triangles équilatéraux : les arêtes sont égales entre elles; les angles solides sont égaux et à 4 faces. Les angles dièdres des faces sont de 70° 32′.

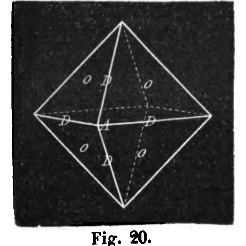


Fig. 20.

Les axes rectangulaires joignent les angles opposés, et chaque face coupe les trois axes suivant des longueurs égales. Il résulte de là que, si l'on désigne par a la longueur de ces axes, comprise entre le centre du cristal et le point où il rencontre les faces, on pourra définir la face de l'octaèdre en disant que c'est la face qui coupe les trois axes rectangulaires sui-

vant des longueurs égales a. On est convenu de représenter cette face par la formule

$$(a : a : a)$$

qui exprime la condition de l'égalité des trois axes.

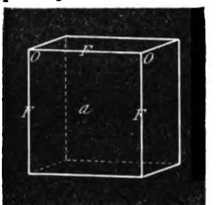
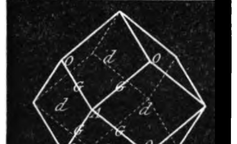


Fig. 21.

2° L'*hexaèdre* ou *cube* (fig. 21), formé par 6 faces carrées; les trois axes rectangulaires joignent les centres des faces opposées; chaque face est perpendiculaire à un des axes et parallèle aux deux autres; de sorte que l'on peut représenter chacune de ces faces, et par suite l'hexaèdre tout entier, par la formule :

$$(a : \infty a : \infty a).$$


Fig. 22.

3° Le *dodécaèdre* (fig. 22), formé par 12 faces rhombes dont les angles sont 109° 28′ et 70° 32′.

Les angles sont de deux espèces : 6 angles A à 4 faces correspondant par leur position aux angles de l'octaèdre, et 8 angles O à 3 faces qui correspondent aux angles de l'hexaèdre. Chaque face du dodécaèdre est parallèle à un axe octaédrique, et coupe les deux autres suivant des longueurs égales; on peut donc représenter ces faces par la formule

$$(a : a : \infty a).$$

4° Le *tétraèdre* (fig. 23 et 24), formé par 4 faces qui sont des triangles équilatéraux. On peut faire dériver ce solide de l'octaèdre régulier, en supposant que les faces alternatives de l'octaèdre soient prolongées de manière à faire disparaître les faces intermédiaires. Selon que l'on fera disparaître l'un ou l'autre système des faces alternatives, on obtiendra deux tétraèdres (fig. 23 et 24) parfaitement égaux, mais qui se distingueront l'un de l'autre par leur position.

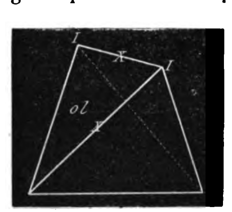


Fig. 23.

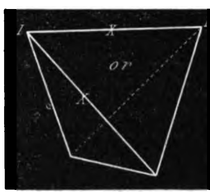


Fig. 24.

Ce mode de génération du tétraèdre a fait donner à cette forme le nom d'*hémioctaèdre*.

5° Le ***tétrakishexaèdre*** ou ***hexaèdre pyramidal*** (fig. 25), solide à 24 faces, dont l'aspect général est celui d'un hexaèdre sur les faces duquel on aurait placé des pyramides à 4 faces.

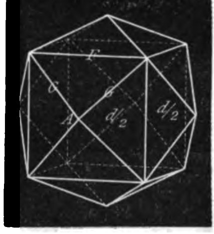


Fig. 25.

Le plus souvent la hauteur des pyramides à 4 faces qui sont implantées sur les faces de l'hexaèdre est égale à la moitié de l'axe de l'hexaèdre. Quelquefois, cependant, le rapport entre la hauteur des pyramides et l'axe de l'hexaèdre est plus complexe, mais il est toujours représenté par une fraction rationnelle très-simple. Ainsi on rencontre les rapports $\frac{2}{3}$, $\frac{2}{\ }$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{5}$.

Si l'on suppose prolongées les faces alternatives du tétrakishexaèdre, de manière à faire disparaître les faces intermédiaires, on obtient une forme à 12 faces pentagonales, le ***dodécaèdre pentagonal*** (fig. 26), que l'on peut aussi appeler ***hémitétrakishexaèdre***, à cause de son mode de génération. Il est clair qu'un même tétrakishexaèdre peut donner deux hémitétrakishexaèdres, suivant que l'on prolongera l'un ou l'autre des deux systèmes alternatifs de faces. Ces deux formes seront parfaitement égales entre elles, et ne différeront que par la direction de leurs faces.

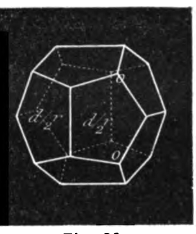


Fig. 26.

6° Le ***triakisoctaèdre***, ou ***octaèdre pyramidal*** (fig. 27), solide à 24 faces, qui présente l'aspect général d'un octaèdre régulier sur les faces duquel on aurait placé des pyramides à 3 faces.

De même qu'il existe plusieurs tétrakishexaèdres présentant des rapports différents entre les hauteurs des pyramides et les longueurs des axes, de même il existe plusieurs triakisoctaèdres ; les rapports entre les hauteurs des pyramides et les axes sont toujours représentés par des fractions très-simples, telles que $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$.

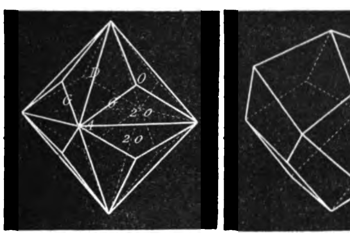


Fig. 27. Fig. 28.

En prolongeant les faces alternatives du triakisoctaèdre, on obtient une forme hémiédrique (fig. 28), l'hémi-

triakisoctaèdre; mais cette forme ne s'est présentée jusqu'ici que très-rarement.

7° L'*ikositétraèdre* (fig. 29), solide à 24 faces, 48 arêtes, 26 angles. On obtient cette forme en supposant que les angles solides de l'octaèdre régulier soient remplacés par des pyramides à 4 faces plus obtuses, comme le montre la figure 30, et en supposant ensuite les faces de ces pyramides prolongées de manière à faire disparaître complétement les faces de l'octaèdre. Le rapport entre la hauteur de ces pyramides et la longueur des axes de l'octaèdre peut être différent; de sorte qu'il peut exister plusieurs ikositétraèdres; mais ce rapport est toujours représenté par une fraction rationnelle très-simple on n'a rencontré jusqu'ici que les rapports $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$.

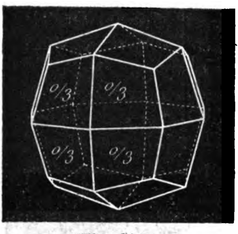
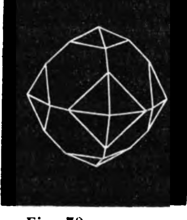


Fig. 29.


Fig. 30.

Les ikositétraèdres ne se présentent que très-rarement dans les cristaux, et nous ne les citons ici que pour mémoire.

§ 26. **Formes composées du système cristallin régulier.** — Les formes simples que nous venons d'énumérer donnent lieu, en se combinant, à un grand nombre de formes composées dont nous indiquerons les principales.

Les figures 31, 32 et 33 représentent trois combinaisons de l'octaèdre régulier et de l'hexaèdre, dans lesquelles les faces de l'octaèdre sont marquées *o* et celles de l'hexaèdre sont marquées *a*.

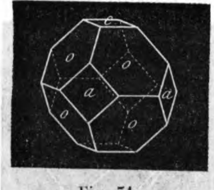


Fig. 31.

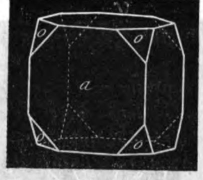


Fig. 32.

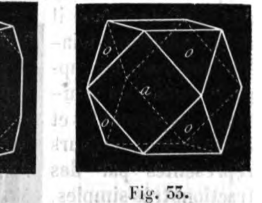


Fig. 33.

Dans la figure 31, les faces de l'octaèdre sont dominantes; c'est le contraire dans la figure 32; enfin, dans la figure 33, les deux formes sont également développées; cette dernière combinaison a reçu le nom de *cubo-octaèdre*.

Les figures 34 et 35 représentent des combinaisons du dodécaèdre et de l'octaèdre. Dans la figure 35, les faces *o* de l'octaèdre dominent, tandis que, dans la figure 34, les faces dominantes sont les faces *d* du dodécaèdre.

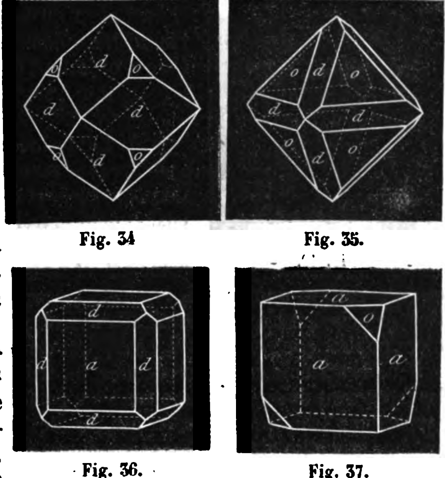
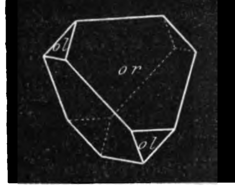


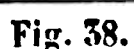
Fig. 34 Fig. 35. Fig. 36. Fig. 37.

Dans la figure 36, nous trouvons une combinaison de l'hexaèdre avec le dodécaèdre, l'hexaèdre *a* dominant.

La figure 37 nous représente une combinaison de l'hexaèdre dominant avec le tétraèdre; on voit que, des 8 angles solides de l'hexaèdre, 4 seulement sont tronqués par les faces *o* du tétraèdre ou hémioctaèdre. Nous rencontrons dans cette combinaison une exception à la loi que nous avons énoncée (§ 10); à savoir, que, dans tout cristal régulièrement terminé sur tout son contour, une face quelconque possède toujours sur le cristal une face qui lui est parallèle. Dans la combinaison de l'hexaèdre avec le tétraèdre, les facettes *o* du tétraèdre ne possèdent pas de facettes parallèles sur les angles opposés de l'hexaèdre.

La figure 38 représente la combinaison des deux tétraèdres que l'on obtient en prolongeant les deux systèmes de faces alternatives d'un même octaèdre.




Fig. 38.

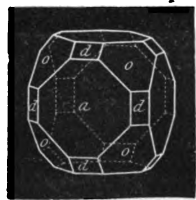


Fig. 39.

Les formes qui précèdent résultent seulement de la combinaison de deux formes simples du système régulier; mais on rencontre quelquefois des formes composées, plus complexes, résultant de la combinaison de trois ou d'un plus grand nombre de formes simples. Ainsi la

figure 39 représente une combinaison de l'hexaèdre *a* dominant, avec l'octaèdre *o* et le dodécaèdre *d*.

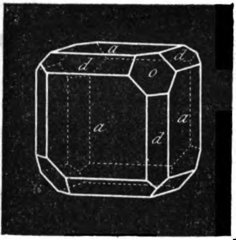


Fig. 40.

La figure 40 est une combinaison de l'hexaèdre *a* dominant, avec le dodécaèdre *d* et le tétraèdre *o*.

2° *Deuxième système cristallin.*

§ 27. Les formes qui appartiennent à ce système sont caractérisées par 3 axes rectangulaires, dont 2 sont semblables entre eux, et dont le troisième est dissemblable. Nous choisissons l'axe unique pour axe principal, et nous plaçons le cristal de façon que cet axe unique soit vertical. Le rapport de grandeur entre l'axe principal et les axes secondaires paraît pouvoir varier d'une manière quelconque; en général, ce rapport est complexe et irrationnel.

Dans le système cristallin régulier, les trois axes étant semblables, les faces sont disposées d'une manière parfaitement symétrique par rapport aux trois axes. Il n'en est pas de même dans le deuxième système cristallin; les deux axes secondaires étant semblables, les faces se trouvent disposées symétriquement par rapport à ces 2 axes, mais elles sont disposées par rapport à ceux-ci autrement que par rapport à l'axe principal. Aussi rencontre-t-on dans ce système des faces perpendiculaires à l'axe principal qui n'ont pas leurs analogues sur les 2 axes secondaires; de même, on rencontre sur les 2 axes secondaires des faces perpendiculaires, qui n'ont pas nécessairement leur analogue sur l'axe principal. Ces faces produisent ainsi des prismes ouverts qui ne peuvent pas terminer à eux seuls un cristal. Rien de semblable ne pouvait se rencontrer dans le système cristallin régulier.

Formes simples du deuxième système cristallin. — *Octaèdre à base carrée* (fig. 41). Les faces de ces octaèdres sont des triangles isocèles; leurs arêtes sont de deux espèces: 8 arêtes terminales D qui convergent vers l'axe principal CC, et 4 arêtes latérales G. La section qui passe par les arêtes latérales, et, par suite, par les axes secondaires, donne un carré (fig. 41 *a*); on donne à cette section le nom de *base de l'octaèdre*. Les sections faites par les arêtes terminales donnent des rhombes (fig. 41 *b*).

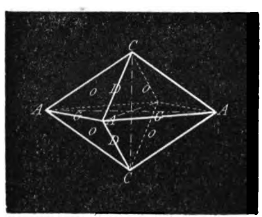


Fig. 41.

Dans le système cristallin régulier nous n'avons qu'un seul octaèdre; dans le deuxième système, nous avons, au contraire, une infinité d'octaèdres à base carrée qui diffèrent entre eux par l'inclinaison de leurs faces, ou par le rapport de longueur que l'axe principal présente avec les deux axes secondaires égaux; et, pour que l'octaèdre soit caractérisé, il est nécessaire d'assigner ce rapport de longueur, ou de donner l'inclinaison des faces.

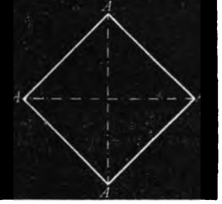
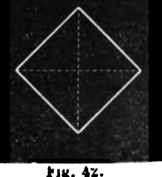


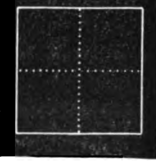
Fig. 41*a*.



Fig. 41*b*.

Dans tous les octaèdres du deuxième système cristallin, l'axe principal joint toujours les deux sommets de l'octaèdre, mais les axes secondaires peuvent présenter deux positions différentes par rapport aux arêtes latérales de l'octaèdre, ou aux côtés de la base. Ces axes peuvent joindre les angles opposés de la base, comme dans la figure 42, ou réunir les milieux des côtés opposés, comme dans la figure 43. On obtient ainsi, en effet, deux octaèdres à base carrée ayant des systèmes d'axes parfaitement égaux; l'octaèdre, qui a pour base la figure 43, a ses faces inclinées de la même manière que le sont les arêtes de l'octaèdre qui a pour base la figure 42. Nous distinguerons ces deux octaèdres en appelant l'octaèdre qui a pour base la figure 42 *octaèdre de première classe* ou *octaèdre direct*, et l'octaèdre qui a la figure 43 pour base *octaèdre de deuxième classe*, ou *octaèdre inverse*.


Fig. 42.


Fig. 43.

Lorsqu'une même substance cristallise en *octaèdre à base carrée*, elle ne présente pas toujours le même octaèdre. On observe, au contraire, souvent, plusieurs octaèdres très-différents, mais qui présentent entre eux une relation extrêmement simple. Cette relation consiste en ce que, *si l'on réduit ces octaèdres à avoir la même base, leurs hauteurs ou leurs axes principaux présentent entre eux des rapports rationnels et extrêmement simples.*

On choisit l'un de ces octaèdres pour *forme principale* ou *forme primitive;* on donne la préférence à celui de ces octaèdres qui se présente le plus ordinairement, ou à celui qui domine le plus sou-

vent dans les combinaisons. On donne à cette forme principale ou primitive la notation

$$(a : a : c).$$

La notation de tous les octaèdres dans lesquels la base est placée, par rapport aux axes secondaires, de la même manière que dans l'octaèdre principal, c'est-à-dire de tous les octaèdres de la première classe, ou octaèdres directs, devient alors

$$(a : a : mc);$$

tandis que celle des octaèdres de la seconde classe, ou octaèdres inverses, dans lesquels l'inclinaison des faces est égale à celle que présentent les arêtes des octaèdres correspondants de la première classe, sera

$$(a : \infty a : mc).$$

Si le nombre m pouvait recevoir des valeurs quelconques, le nombre de ces octaèdres serait infini; mais l'observation a montré que, dans les divers octaèdres à base carrée que présente une même substance, le nombre m présente toujours une valeur rationnelle et extrêmement simple; ainsi, la notation de l'octaèdre primitif étant

$$(a : a : c),$$

on ne rencontre jamais, dans la même substance, que les octaèdres qui ont pour notations

$$\begin{array}{lcl} (a : a : 2c) & \text{ou} & (a : a : \frac{1}{2}c) \\ (a : a : 3c) & & (a : a : \frac{1}{3}c) \\ (a : a : 4c) & & (a : a : \frac{1}{4}c); \end{array}$$

c'est-à-dire les octaèdres qui, pour des axes secondaires égaux, ont un axe principal 2, 3, 4 fois plus grand ou 2, 3, 4 fois plus petit que l'axe principal c de l'octaèdre primitif.

On rencontre aussi les octaèdres correspondants de la deuxième classe :

$$\begin{array}{lcl} (a : \infty a : c) & \text{ou} & (a : \infty a : c) \\ (a : \infty a : 2c) & & (a : \infty a : \frac{1}{2}c) \\ (a : \infty a : 3c) & & (a : \infty a : \frac{1}{3}c) \\ (a : \infty a : 4c) & & (a : \infty a : \frac{1}{4}c) \end{array}$$

Il y a, cependant, encore deux cas qui se trouvent souvent réalisés dans les substances appartenant au deuxième système cristallin : ce sont ceux que l'on déduit des formules

$$(a : a : mc)$$
$$(a : \infty a : mc)$$

en donnant à m ses valeurs limites, c'est-à-dire en faisant

$$m = 0$$
$$\text{ou } m = \infty.$$

Face terminale droite. — En donnant à m des valeurs de plus en plus petites, on obtient des octaèdres de plus en plus aplatis, et à la limite, quand $m = 0$, l'octaèdre se réduit à sa base : nous appellerons cette forme limite de l'octaèdre *face terminale droite*. Cette face terminale ne peut jamais se présenter isolée ; mais elle se rencontre très-fréquemment en combinaison dans les formes composées. La notation de cette face pourrait être $(a : a : 0c)$; mais on l'écrit ordinairement $(\infty a : \infty a : mc)$ ou simplement $(\infty a : \infty a : c)$, on la considère alors comme la limite des octaèdres ayant l'axe principal mc, mais dont les axes secondaires, sans cesser d'être égaux, deviennent infinis.

Prismes à bases carrées. — En donnant à m des valeurs de plus en plus grandes dans les formules générales $(a : a : mc)$, $(a : \infty a : mc)$, on obtient des octaèdres de plus en plus aigus ; et enfin, quand $m = \infty$, les octaèdres se changent en deux prismes à base carrée, dont les bases sont : la figure 42 pour le prisme qui dérive des octaèdres de la première classe, et la figure 43 pour le prisme qui est la limite des octaèdres de la seconde classe. Ces deux prismes ne peuvent pas composer à eux seuls un cristal ; mais ils terminent souvent un cristal, en se combinant avec les octaèdres ou avec la face terminale droite.

§ 28. **Formes composées du deuxième système cristallin.** — Lorsque les deux octaèdres primitifs de première et de seconde classe se combinent, l'octaèdre de seconde classe d forme des troncatures droites sur les arêtes de l'octaèdre de première classe o, comme dans la figure 44, qui présente en même temps la face terminale droite c.

La figure 45 représente une combinaison de l'octaèdre primitif o, ayant pour formule $(a : a : c)$, avec l'octaèdre obtus de la même classe $\frac{o}{3}$ ayant pour formule $(a : a : \frac{1}{3}c)$, et avec l'octaèdre plus aigu $2d$ de la seconde classe $(a : a : 2c)$.

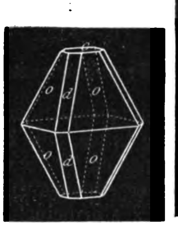


Fig. 44.

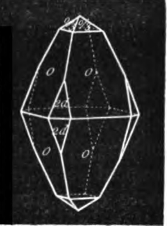


Fig. 45.

La figure 46 nous donne une combinaison de l'octaèdre primitif o, $(a : a : c)$, avec le prisme droit de la même classe g, $(a : a : \infty c)$.

La figure 47 représente la combinaison du même octaèdre primitif *o*, (*a* : *a* : *c*), avec le prisme droit de la seconde classe *a*, (*a* : ∞ *a* : ∞*c*).

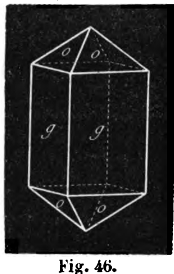


Fig. 46.

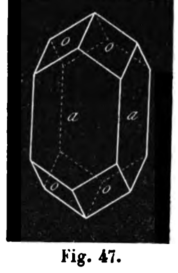


Fig. 47.

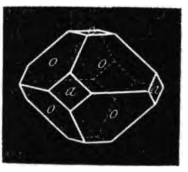


Fig. 48.

Dans la figure 48 nous trouvons une combinaison de l'octaèdre primitif *o*, (*a* : *a* : *c*), avec la face terminale droite *c*, et avec le prisme de la seconde classe *a*, (*a* : ∞ *a* : ∞ *c*); l'octaèdre primitif domine dans la combinaison.

La figure 49 représente une combinaison des deux prismes droits *g* et *a* ayant pour formules (*a* : *a* : ∞ *c*), (*a* : ∞ *a* : ∞ *c*), avec l'octaèdre primitif *o*, (*a* : *a* : *c*), et l'octaèdre correspondant de la seconde classe *d*, (*a* : ∞ *a* : *c*); le prisme droit (*a* : *a* : ∞ *c*) domine dans la combinaison.

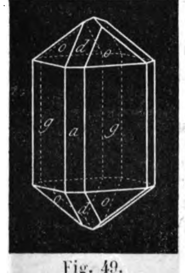


Fig. 49.

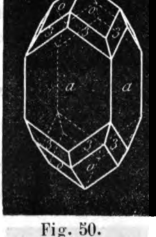


Fig. 50.

Enfin, dans la figure 50, on trouve une combinaison de l'octaèdre primitif *o*, (*a* : *a* : *c*), avec l'octaèdre aigu de la même classe 3, (*a* : *a* : 3*c*), et le prisme droit de seconde classe *a*, (*a* : ∞ *a* : ∞ *c*). Le prisme domine dans la combinaison.

3° *Troisième système cristallin.*

§ 29. Les formes qui appartiennent au troisième système cristallin sont caractérisées par 4 axes, dont 3 sont semblables entre eux et se coupent sous des angles de 60°; le quatrième axe est d'espèce différente et se trouve perpendiculaire sur les trois autres. On choisit cet axe unique pour axe principal et les trois axes semblables deviennent les axes secondaires. Le rapport entre la longueur de l'axe principal et celle des axes secondaires est quelconque.

Il est évident que, dans ce système cristallin, les faces sont dispo-

sées symétriquement par rapport aux trois axes secondaires, tandis qu'elles sont disposées, par rapport à l'axe principal, d'une manière tout à fait différente de celle qu'elles présentent avec les axes secondaires. On rencontre dans le troisième système, de même que dans le deuxième et dans tous les systèmes suivants, des formes indéfinies qui ne peuvent pas à elles seules terminer un cristal.

Les principales formes simples qui se présentent dans ce système sont les suivantes :

Dodécaèdres hexagonaux (fig. 51). Ces formes ont 12 faces, 18 arêtes et 8 angles.

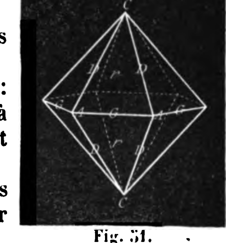


Fig. 51.

Les faces sont des triangles isocèles.

Les arêtes sont de deux espèces : 12 arêtes terminales D, et 6 arêtes latérales G.

Les angles sont également de deux espèces : 2 angles terminaux C qui sont réguliers et à 6 faces, et 6 angles latéraux à 4 faces qui sont seulement symétriques.

La section faite par les arêtes latérales donne la *base*, qui est un hexagone régulier et qui renferme les trois axes secondaires. Les sections faites par deux arêtes terminales parallèles donnent des rhombes.

On peut distinguer deux classes de dodécaèdres, suivant la manière dont les axes secondaires sont disposés par rapport aux côtés de la base. Dans la première classe, les axes joignent les angles de la base, comme dans la figure 52. Dans la seconde classe, les axes joignent les milieux des côtés opposés, comme dans la figure 53.

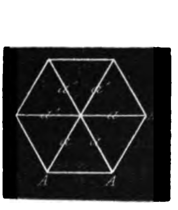


Fig. 52.

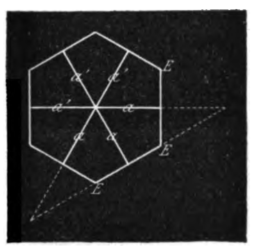


Fig. 53.

Les faces des dodécaèdres de la première classe, ou dodécaèdres directs, coupent deux axes secondaires, suivant des longueurs égales a, et sont parallèles au troisième. Les faces des dodécaèdres correspondants de la seconde classe, ou dodécaèdres inverses, coupent un des axes secondaires, suivant une longueur a, et leurs prolongements coupent les deux autres axes secondaires, suivant des longueurs $2a$.

D'après cela, la formule qui convient au dodécaèdre de la première classe est

$$(a : a : \infty a : c);$$

tandis que celle du dodécaèdre correspondant de la seconde classe est

$$(2a : a : 2a : c).$$

Outre les deux dodécaèdres dont nous venons de parler, il peut s'en présenter une infinité d'autres appartenant aux deux classes, et dont les formules générales seront

$$(a : a : \infty a : mc) \qquad (2a : a : 2a : mc).$$

Mais, dans une seule et même substance, les dodécaèdres présenteront toujours entre eux des relations très-simples. *Si l'on rapporte ces dodécaèdres à des systèmes d'axes secondaires égaux, leurs axes principaux présenteront entre eux des rapports rationnels très-simples; en d'autres termes, les valeurs de* m *seront* 2, 3, 4 *ou* $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$.

On choisira donc un de ces dodécaèdres pour *forme principale*, ou *forme primitive*, et on donnera la préférence à celui qui se présente le plus fréquemment, ou à celui qui domine ordinairement dans les combinaisons. En donnant à la forme primitive la formule

$$(a : a : \infty a : c)$$

les formules des dodécaèdres seront

$(a : a : \infty a : c)$	$(2a : a : 2a : c)$
$(a : a : \infty a : 2c)$	$(2a : a : 2a : 2c)$
$(a : a : \infty a : 3c)$	$(2a : a : 2a : 3c)$
$(a : a : \infty a : 4c)$	$(2a : a : 2a : 4c)$
$(a : a : \infty a : \frac{1}{2}c)$	$(2a : a : 2a : \frac{1}{2}c)$
$(a : a : \infty a : \frac{1}{3}c)$	$(2a : a : 2a : \frac{1}{3}c)$
$(a : a : \infty a : \frac{1}{4}c)$	$(2a : a : 2a : \frac{1}{4}c)$

Mais on rencontre, en outre, très-fréquemment, des formes indéfinies qui peuvent être considérées comme des formes limites des dodécaèdres, et que l'on obtient en faisant $m = 0$, ou $m = \infty$ dans les deux formules générales

$$(a : a : \infty a : mc) \qquad (2a : a : 2a : mc).$$

En faisant $m = 0$ dans ces formules, les dodécaèdres se réduisent à une seule face parallèle et semblable à la base. Nous donnerons à cette face le nom de *face terminale droite*. La notation de cette face sera donc $(a : a : \infty a : 0c)$, mais on écrit ordinairement sa formule $(\infty a : \infty a : \infty a : mc)$, c'est-à-dire que l'on considère cette face comme la limite des dodécaèdres hexagonaux ayant l'axe principal

me, mais dont les axes secondaires, sans cesser d'être égaux, ont crû jusqu'à devenir infinis.

En faisant $m = \infty$ on a deux prismes à 6 faces qui ont pour formules

$$(\ a : a : \infty a : \ \infty c)$$
$$(2a : a : 2\,a : \ \infty c).$$

Rhomboèdres ou *hémidodécaèdres* (fig. 54). Les rhomboèdres ont 6 faces, 12 arêtes et 8 angles. Les faces sont des rhombes; les arêtes sont de deux espèces, 6 arêtes terminales X, et 6 arêtes latérales. Les angles sont également de deux espèces : 2 angles C réguliers à 3 faces, et 6 angles latéraux E à 3 faces, mais irréguliers.

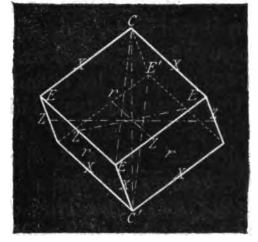


Fig. 54.

L'axe principal joint les deux angles terminaux C, tandis que les axes secondaires joignent les milieux des arêtes latérales opposées. Les sections passant par deux diagonales obliques CE, C'E' sont des rhombes dont les plans sont perpendiculaires aux faces du rhomboèdre auxquelles ces diagonales appartiennent. Il y a trois sections de cette espèce dans un rhomboèdre, et on les appelle *sections principales*.

On peut regarder le rhomboèdre comme dérivant du dodécaèdre hexagonal par un mode de génération semblable à celui par lequel nous avons déduit le tétraèdre de l'octaèdre régulier, c'est-à-dire en supposant que les faces alternatives du dodécaèdre prennent assez de développement pour faire disparaître les faces intermédiaires; il ne reste plus alors que les faces du dodécaèdre, qui sont parallèles deux à deux. Mais, comme on peut choisir l'un ou l'autre système de faces alternatives, il est clair qu'on obtiendra deux rhomboèdres (fig. 54 et 55), qui sont parfaitement égaux, et qui se confondraient si l'on faisait tourner l'un d'eux de 60° autour de son axe principal. Nous appellerons ces deux rhomboèdres *rhomboèdre de première classe* et *rhomboèdre de deuxième classe;* ou encore *rhomboèdre direct* et *rhomboèdre inverse*.

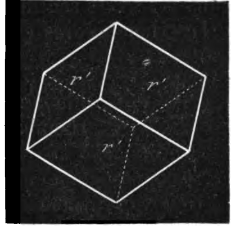


Fig. 55.

Les faces des rhomboèdres coïncidant avec les faces du dodécaèdre hexagonal, leurs notations seront les mêmes que celles des faces du dodécaèdre; seulement, pour les distinguer de ces dernières, on affecte leurs formules du coeffi-

cient $\frac{1}{2}$. D'après cela, la notation des rhomboèdres de la première classe est

$$\tfrac{1}{2}\,(a : a : \infty a : mc)$$

et celle des rhomboèdres de la seconde classe sera

$$\tfrac{1}{2}\,(a' : a' : \infty a : mc).$$

Nous avons donné un accent aux deux premiers axes dans cette dernière formule, pour exprimer que les rhomboèdres de la seconde classe coupent, dans leurs prolongements, les axes qui sont coupés directement par les rhomboèdres de la première classe.

Une même substance qui cristallise dans le troisième système cristallin présente souvent plusieurs rhomboèdres de la première et de la deuxième classe. *Si l'on suppose que les axes secondaires de ces rhomboèdres sont égaux, on trouve que les longueurs des axes principaux sont entre elles dans des rapports rationnels et simples,* ainsi que cela a lieu pour les dodécaèdres du même système. On choisit ordinairement l'un de ces rhomboèdres pour forme primitive, et on lui compare tous les autres.

Les rhomboèdres dont les faces sont placées de la même manière que les faces du rhomboèdre principal seront considérés comme appartenant à la première classe; on rangera, au contraire, dans la seconde classe tous ceux dont les faces sont placées dans la direction des arêtes du rhomboèdre principal.

Les rhomboèdres présentent, comme les octaèdres du deuxième système cristallin, des séries de figures plus obtuses et plus aiguës. Chaque rhomboèdre obtus de ces séries a ses faces inclinées vers l'axe principal, de la même manière que les arêtes de la forme aiguë qui la suit immédiatement; de sorte que chaque forme est le *premier rhomboèdre aigu* de celle qui la précède, et le *premier rhomboèdre obtus* de celle qui la suit. Les formes qui se suivent immédiatement dans ces séries sont de classes différentes.

Les rhomboèdres qui forment ces séries ont les notations suivantes :

	Rhomboèdre principal...	$(a : a : \infty a : c)$
1er	rhomboèdre obtus.......	$(a' : a' : \infty a : \frac{1}{2}c)$
2e	» »	$(a : a : \infty a : \frac{1}{4}c)$
3e	» »	$(a' : a' : \infty a : \frac{1}{8}c)$
1er	rhomboèdre aigu.........	$(a' : a' : \infty a : 2c)$
2e	» »	$(a : a : \infty a : 4c)$
3e	» »	$(a' : a' : \infty a : 8c)$

On rencontre, cependant, quelquefois encore, des rhomboèdres dont les axes principaux sont égaux à 3 fois ou à 5 fois l'axe principal du rhomboèdre primitif.

Didodécaèdres (fig. 56). Cette forme a 24 faces; elle présente l'aspect général d'un dodécaèdre hexagonal dont les faces seraient remplacées par des biseaux ayant leurs arêtes dirigées comme les diagonales des faces du dodécaèdre. Les faces du dodécaèdre sont des triangles scalènes. Les 36 arêtes sont de 3 espèces : 1° 12 arêtes terminales D, qui correspondent, par leur position, aux arêtes terminales du dodécaèdre hexagonal de première classe ; 2° 12 arêtes terminales F correspondant, par leur position, aux arêtes terminales du dodécaèdre de la seconde classe ; 3° 12 arêtes latérales G, qui correspondent, deux à deux, aux arêtes latérales du dodécaèdre.

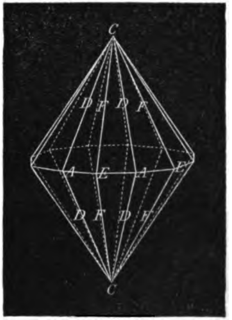


Fig. 56.

Les angles sont de 3 espèces : 1° 2 angles à 12 faces symétriques C, correspondant aux angles terminaux de l'octaèdre ; 2° 6 angles latéraux à 4 faces et symétriques A, qui correspondent aux angles latéraux du dodécaèdre hexagonal de première classe; 3° 6 angles latéraux à 4 faces et symétriques E, correspondant aux angles latéraux du dodécaèdre hexagonal de la seconde classe.

L'axe principal joint les angles terminaux C ; les axes secondaires joignent les premiers angles latéraux A.

La notation la plus générale des didodécaèdres est

$$(a : na : pa : mc),$$

les coefficients n, p, m représentent des nombres entiers très-simples, tels que 1, 2, 3, 4,... ou des fractions très-simples $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{5}$...

Les didodécaèdres ne se présentent jamais dans les cristaux comme formes dominantes ; mais on les rencontre souvent, comme faces modifiantes, dans des combinaisons, principalement dans celles où domine le prisme à 6 faces.

Scalénoèdres ou *hémididodécaèdres* (fig. 57). Ce sont les formes hémiédriques des didodécaèdres ; on les obtient en prolongeant, jusqu'à leur rencontre, les

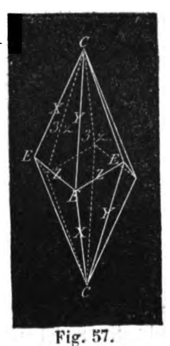


Fig. 57.

couples de faces adjacentes au second système d'arêtes terminales alternatives F' (fig. 56). Les deux scalénoèdres qui dérivent ainsi de chaque didodécaèdre ont les mêmes rapports de position que les deux rhomboèdres dérivés du même dodécaèdre hexagonal ; il suffit de faire tourner l'un d'eux de 60° autour de son axe principal, pour qu'il prenne la même position que l'autre. Les notations des deux scalénoèdres dérivés d'un même didodécaèdre $(a : na : pa : mc)$, sont :

$$\tfrac{1}{2}\,(a : na : pa : mc)$$
$$\tfrac{1}{2}\,(a' : na' : pa' : mc).$$

§ 50. **Formes composées du troisième système.** — Nous allons montrer quelques formes composées du troisième système cristallin.

La figure 58 représente une combinaison du dodécaèdre primitif *r* avec le premier prisme à 6 faces *g*.

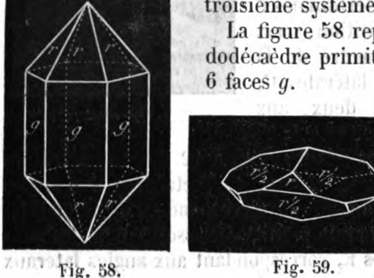


Fig. 58. Fig. 59.

La figure 59 représente une combinaison du rhomboèdre principal *r*, ayant pour notation $\tfrac{1}{2}\,(a : a : \infty\, a : c)$, avec son premier rhomboèdre obtus $\tfrac{r'}{2}$, dont la notation est $\tfrac{1}{2}\,(a' : a' : \infty\, a : \tfrac{1}{2}\, c)$; ce dernier rhomboèdre $\tfrac{r'}{2}$ étant la forme dominante.

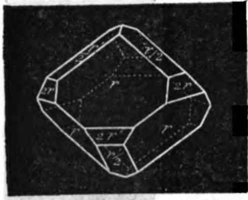


Fig. 60.

La figure 60 représente une combinaison du rhomboèdre principal *r*.

$$\tfrac{1}{2}\,(a : a : \infty\, a : c)$$

avec son premier rhomboèdre obtus $\tfrac{r'}{2}$

$$\tfrac{1}{2}\,(a' : a' : \infty\, a : \tfrac{1}{2}\, c)$$

et avec son premier rhomboèdre aigu $2\,r$

$$\tfrac{1}{2}\,(a' : a' : \infty a : 2c),$$

le rhomboèdre *r* étant la forme dominante.

La figure 61 représente la combinaison du rhomboèdre primitif

$$\tfrac{1}{2}\,(a : a : \infty\, a : c)$$

avec son deuxième rhomboèdre aigu $4r$

$$\frac{1}{2}(a : a : \infty a : 4c),$$

ce dernier rhomboèdre $4r$ dominant

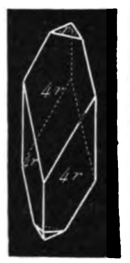


Fig. 61.



Fig. 62.

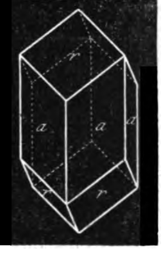


Fig. 63.

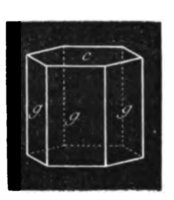


Fig. 64.

La figure 62 représente une combinaison du premier prisme à 6 faces g avec un rhomboèdre $\frac{r'}{2}$ de la deuxième classe.

La figure 63 montre une combinaison du rhomboèdre principal r avec le deuxième prisme à 6 faces a.

La figure 64 montre une combinaison du prisme à 6 faces g avec la face terminale c.

Enfin, la figure 65 représente une combinaison du scalénoèdre $3z$ dominant

$$\frac{1}{2}(a : \frac{1}{2}a : \frac{1}{3}a : c)$$

avec le rhomboèdre principal r.

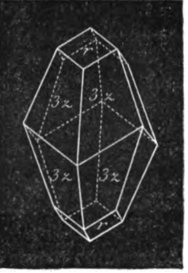


Fig. 65.

4° *Quatrième système cristallin.*

§ 31. Les formes du quatrième système cristallin se distinguent par 3 axes rectangulaires qui sont tous les trois inégaux et d'espèces différentes; il est évident, d'après cela, que le choix de l'axe principal est complétement arbitraire. Les rapports de grandeur entre les trois axes sont tout à fait quelconques, et en général ils sont irrationnels.

Formes simples. — *Octaèdres droits à base rhombe* (fig. 66). Les faces de ces octaèdres sont des triangles scalènes. Les arêtes sont de

3 espèces : 4 arêtes terminales D qui joignent les extrémités de l'axe principal avec celles du premier axe secondaire ; 4 arêtes terminales F qui joignent les extrémités de l'axe principal et celles du second axe secondaire : 4 arêtes latérales G qui joignent entre elles les extrémités des axes secondaires.

Fig. 66.

Les angles sont de trois espèces : 2 angles terminaux C placés aux extrémités de l'axe principal ; 2 angles latéraux A aux extrémités du premier axe secondaire ; 2 angles latéraux B aux extrémités du second axe secondaire.

Les sections faites par les arêtes terminales donnent des rhombes (fig. 67 et 68) ; il en est de même de la section qui passe par les arêtes latérales et qui donne la *base* (fig. 69).

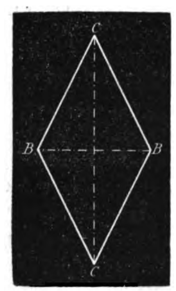


Fig. 67.

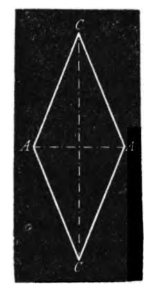


Fig. 68.

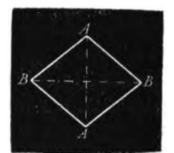


Fig. 69.

Lorsqu'une même substance affecte la forme de plusieurs octaèdres à base rhombe, tous ces octaèdres présentent des rapports simples entre les longueurs de leurs axes.

La notation de la forme primitive est

$$(a : b : c).$$

Les autres octaèdres que pourra présenter la même substance seront alors exprimés par les formules suivantes :

$$(a : b : mc)$$
$$(a : mb : c)$$
$$(ma : b : c)$$
$$(ma : nb : c),$$

m et *n* étant des nombres rationnels très-simples.

Les trois premières formules peuvent être considérées comme des cas particuliers de la quatrième.

Le nombre des octaèdres du quatrième système qui *peuvent* se présenter dans une même substance est donc encore plus grand que celui du deuxième système. Mais, dans la réalité, ce nombre est *très-limité*, et l'on ne rencontre guère que les octaèdres qui ont pour formules

$$(a : b : c) \qquad (a : b : \tfrac{1}{2} c) \qquad (a : b : \tfrac{1}{3} c) \qquad (a : b : 2c) \qquad (a : b : 3c),$$

et les formes limites que l'on obtient en faisant m et n égaux à zéro, ou à l'infini dans nos formules générales.

En faisant m ou n égaux à zéro, on réduit l'octaèdre à des faces uniques, perpendiculaires à l'un des axes du cristal. On obtient ainsi :

1° Une face perpendiculaire à l'axe principal, en faisant $c = 0$; la notation de cette face devrait être, d'après cela $(ma : nb : 0c)$; on lui donne ordinairement la notation $(\infty a : \infty b : c)$, qui suppose qu'elle dérive des octaèdres $(ma : nb : c)$, ayant l'axe c, mais dont les axes secondaires ont crû jusqu'à devenir infinis;

2° Une face perpendiculaire au premier axe secondaire, que l'on obtient en supposant $a = 0$; la notation de cette face devrait donc être $(0a : mb : nc)$; on lui donne la notation $(a : \infty b : c)$; c'est-à-dire qu'on la suppose dérivée des octaèdres $(a : mb : nc)$ ayant l'axe secondaire a, mais dont les axes b et c sont devenus infinis;

3° Une face perpendiculaire au deuxième axe secondaire, que l'on obtient en faisant $b = 0$; la notation serait, d'après cela $(ma : 0b : nc)$; mais on lui donne ordinairement la formule $(\infty a : b : \infty c)$; on regarde alors cette face comme la limite des octaèdres ayant l'axe b, et dont les axes a et c sont devenus infinis.

En faisant m ou n égaux à l'infini dans la formule générale on obtient trois systèmes de prismes dont les arêtes sont parallèles à chacun des trois axes :

1° Un premier système renfermant des prismes verticaux dont les faces sont parallèles à l'axe principal; leur formule générale est $(a : mb : \infty c)$; ils ont la même base que l'octaèdre dont ils dérivent. La notation du prisme vertical qui dérive de l'octaèdre primitif est $(a : b : \infty c)$.

2° Le deuxième système renferme des prismes horizontaux dont les faces sont parallèles au premier axe secondaire, et qui ont pour notation générale $(a : \infty b : mc)$; le prisme qui dérive de l'octaèdre primitif a pour formule $(a : \infty b : c)$.

3° Le troisième système renferme des prismes horizontaux dont les faces sont parallèles au deuxième axe secondaire ; leur notation générale sera $(\infty a : mb : c)$ et celle du prisme qui dérive de l'octaèdre primitif est $(\infty a : b : c)$.

§ 32. **Formes composées.** — Les principales formes composées qui se présentent dans ce système sont les suivantes :

(Fig. 70.) Combinaison de l'octaèdre principal *o* avec l'octaèdre plus obtus $\frac{o}{3}$, la face terminale *c*, et le second prisme horizontal *f* de l'octaèdre principal.

(Fig. 71.) Combinaison de l'octaèdre principal *o* avec son prisme vertical *g*, et le prisme vertical $\frac{g}{2}$.

(Fig. 72.) Combinaison de l'octaèdre principal *o* avec son premier prisme horizontal *d*, et le prisme vertical $\frac{g}{2}$.

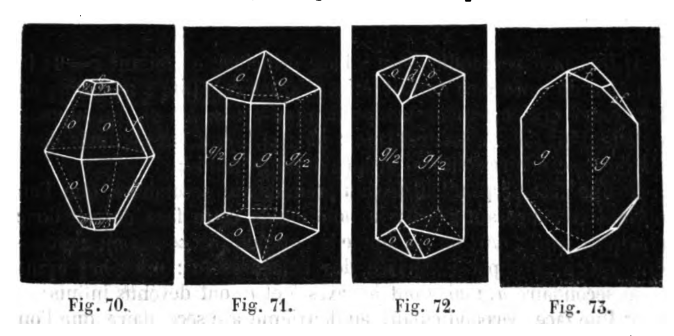


Fig. 70. Fig. 71. Fig. 72. Fig. 73.

(Fig. 73.) Combinaison du prisme vertical *g* de la forme primitive, avec le second prisme horizontal *f* de la forme primitive, et avec un second prisme horizontal plus aigu $2f$.

(Fig. 74.) Combinaison du second prisme horizontal *f* de la forme primitive, du premier prisme horizontal $\frac{d}{2}$, et de la face terminale droite *c*.

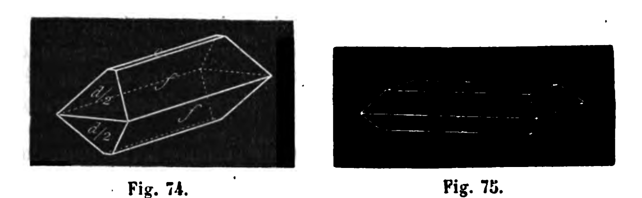


Fig. 74. Fig. 75.

(Fig. 75.) La même combinaison avec la face terminale dominant.

(Fig. 76.) Combinaison du premier prisme vertical *g* de la forme primitive avec la face terminale droite *c*; la face terminale dominant.

(Fig. 77.) Combinaison du prisme vertical *g* de la forme primitive avec le premier prisme horizontal $\frac{d}{2}$, et de la face terminale *c*.

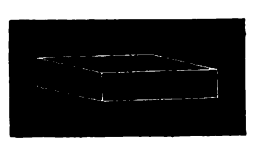


Fig. 76.

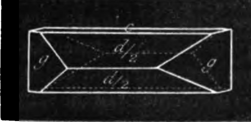


Fig. 77.

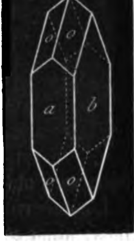


Fig. 78.

(Fig. 78.) Combinaison de l'octaèdre principal *o* avec les faces latérales *a* et *b*.

5° *Cinquième système cristallin.*

§ 33. Le cinquième système cristallin est caractérisé par 3 axes qui sont tous trois dissemblables; deux de ces axes sont obliques l'un sur l'autre, le troisième est à angle droit sur les deux autres. Les rapports de grandeur entre ces trois axes sont absolument quelconques, et, en général, irrationnels. On peut prendre l'un quelconque de ces axes pour axe principal.

La figure 79 représente un octaèdre appartenant à ce système un des axes obliques est pris pour axe principal *c*. Les faces sont des triangles scalènes, mais elles sont de deux espèces.

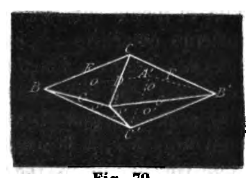


Fig. 79.

Les arêtes sont de quatre espèces : 4 arêtes terminales qui joignent les axes *a* et *c*; les arêtes opposées étant seules égales entre elles, à cause de l'obliquité des axes; 4 arêtes terminales qui joignent les axes *b* et *c* et qui sont toutes égales entre elles, parce que les deux axes *b* et *c* sont perpendiculaires entre eux; enfin, 4 arêtes latérales qui joignent les axes perpendiculaires *a* et *b*, et qui, par suite, sont égales entre elles.

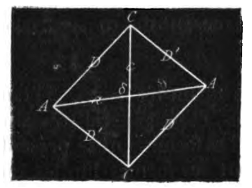


Fig. 80.

La section faite par les arêtes D, D' (fig. 80) est un parallélo-

gramme qui renferme les deux axes obliques; on lui donne le nom de *section principale*.

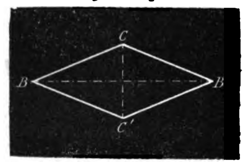


Fig. 81.

La section faite par les arêtes latérales donnè la *base* de l'octaèdre qui est un rhombe (fig. 81).

Pour définir complétement l'octaèdre, il ne suffit plus de donner les longueurs des trois axes, il faut encore assigner la valeur de l'angle δ que les deux axes obliques a et c forment entre eux.

L'octaèdre du cinquième système n'a pas toutes ses faces semblables; ainsi ce n'est pas à proprement parler une *forme simple*. On peut le considérer comme une combinaison de deux prismes obliques, dont le premier est formé par les faces BAC, CAB', BA'C' et C'A'B' (fig. 79) et dont le second est produit par les faces BCA', B'C'A, BAC', CA'B'. On peut distinguer ces deux prismes en appelant le premier : *prisme oblique antérieur de l'octaèdre*, et le second : *prisme oblique postérieur de l'octaèdre*. Cette distinction est nécessaire, car il arrive fréquemment que, dans les formes composées de ce système, les octaèdres ne se présentent pas en entier, mais seulement par l'un de leurs prismes obliques; d'autres fois l'un de ces prismes dominè beaucoup sur l'autre.

Les valeurs des axes a, b, c, *pouvant* varier à l'infini, ainsi que l'angle δ des deux axes obliques, il est clair que le cinquième système renfermera une infinité d'octaèdres différents. Mais, lorsqu'une seule et même substance présentera, dans ses formes cristallines, plusieurs octaèdres du cinquième système, on trouvera que, dans tous ces octaèdres, l'angle δ est le *même*, et que les longueurs des axes a, b, c de l'un de ces octaèdres présentent toujours des *rapports commensurables*, et même en général *très-simples*, avec les longueurs des axes correspondants de tous les autres. De sorte que, si l'on choisit l'un de ces octaèdres comme terme de comparaison, et qu'on lui donne la notation $(a : b : c)$, tous les octaèdres de la même substance se trouveront compris dans la formule générale

$$(ma : nb : pc),$$

les quantités m, n, p étant des nombres rationnels, commensurables, et en général très-simples, comme 2, 3, 4..... ou $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$....

Les formes qui se présentent le plus fréquemment dans ce système sont les formes limites que l'on obtient en faisant successivement $m=\infty$, $n=\infty$, $p=\infty$, ou en posant successivement $m=0$, $n=0$, $p=0$, dans la formule générale.

En faisant $p = \infty$, on obtient des prismes verticaux, parallèles à l'axe principal c, et dont on peut écrire la formule générale

$$(a : mb : \infty c),$$

la notation du prisme principal sera

$$(a : b : \infty c).$$

En posant $n = \infty$, on a des prismes horizontaux, parallèles au second axe secondaire b, et dont la formule générale est

$$(a : \infty b : mc),$$

celle du prisme horizontal principal étant

$$(a : \infty b : c).$$

Enfin, en posant $m = \infty$, on a des prismes obliques parallèles à l'axe secondaire a, et dont la formule générale est

$$(\infty a : b : mc),$$

le prisme oblique principal ayant pour formule

$$(\infty a : b : c).$$

$p = 0$ donne une face terminale parallèle aux axes a et b, à laquelle on peut donner pour notation $(ma : nb : 0c)$; mais on lui donne ordinairement la formule $(\infty a : \infty b : c)$ qui suppose que cette face est la limite des octaèdres $(ma : nb : c)$ ayant l'axe principal c, mais dont les axes secondaires ont crû jusqu'à devenir infinis.

$n = 0$ donne une face terminale parallèle aux axes a et c, dont la notation serait $(ma : 0b : pc)$; mais on lui donne ordinairement la formule $(\infty a : b : \infty c)$; on regarde alors cette face comme la limite des octaèdres $(ma : b : pc)$, ayant l'axe secondaire b et dont les axes ma et pc sont devenus infinis.

Enfin, $m = 0$ donne une face terminale, parallèle aux axes b et c, qui aura pour formule $(0a : nb : pc)$, mais à laquelle on donne ordinairement la notation $(a : \infty b : \infty c)$, parce qu'on la suppose dérivée des octaèdres $(a : nb : pc)$ qui ont l'axe secondaire a, et dont les axes nb et pc ont crû jusqu'à devenir infinis.

§ 34. Les formes composées les plus simples qui se présentent dans ce système sont les suivantes :

La figure 82 représente une combinaison de l'octaèdre primitif complet o, o', $(a : b : c)$, avec le prisme vertical principal g, $(a : b : \infty c)$.

La figure 83 est une combinaison de l'octaèdre principal complet o, o' $(a : b : c)$, avec le prisme vertical principal g, $(a : b : \infty c)$, et avec les faces terminales b, $(\infty a : b : \infty c)$, parallèles aux axes a et c.

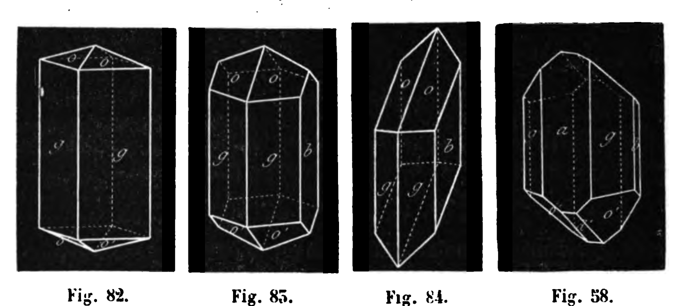


Fig. 82. Fig. 83. Fig. 84. Fig. 58.

La figure 84 présente une combinaison du prisme oblique antérieur o, o' de l'octaèdre principal $(a : b : c)$, avec son prisme vertical g, $(a : b : \infty c)$, et avec la face terminale b, $(\infty a : b : \infty c)$.

La figure 85 nous représente une combinaison dans laquelle entrent : le prisme oblique postérieur o' de l'octaèdre principal $(a : b : c)$, son prisme vertical principal g, $(a : b : \infty c)$, et les trois systèmes de faces terminales parallèles aux axes, savoir : la face terminale b parallèle aux axes a et c, et qui a pour formule $(\infty a : b : \infty c)$; la face terminale a parallèle aux axes b et c, et qui a pour notation $(a : \infty b : \infty c)$; enfin une face oblique d.

6° *Sixième système cristallin.*

§ 35. Les formes du sixième système cristallin ont 3 axes dissemblables, obliques et ayant entre eux des rapports quelconques de grandeur; le choix de l'axe principal est complétement indifférent. Il résulte de l'inégalité et de l'obliquité des axes que les formes de ce système n'ont pas de faces symétriques, et qu'il n'y a que les faces parallèles qui soient semblables.

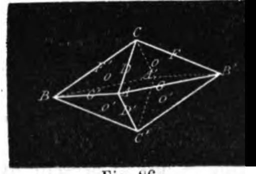


Fig. 86.

La figure 86 représente un octaèdre appartenant à ce système; les faces parallèles sont seules égales entre elles, de sorte que les faces sont de quatre espèces.

Les arêtes sont de six espèces : l'arête terminale antérieure D est différente de l'arête postérieure D'; l'arête terminale F de droite est

différente de l'arête terminale de gauche F′; l'arête latérale de droite G est différente de l'arête latérale de gauche G′.

Les angles sont de trois espèces; ils sont formés par des arêtes inégales.

Les sections faites par les arêtes terminales, ou par les arêtes latérales, sont des parallélogrammes.

Lorsqu'une même substance présente plusieurs octaèdres, on en choisit un quelconque pour forme primitive; celle-ci prend alors la formule $(a : b : c)$; mais, pour la définir d'une manière complète, il faut encore donner les valeurs des angles α, β, γ que les axes obliques forment entre eux.

Si l'on détermine, ensuite, les axes des autres octaèdres de la même substance, on reconnaîtra que ces axes forment toujours entre eux les *mêmes angles* α, β, γ, et que leurs longueurs absolues présentent des rapports numériques *très-simples* avec celles des axes correspondants de l'octaèdre primitif; de sorte que tous ces octaèdres peuvent être représentés par la formule

$$(ma : nb : pc);$$

m, n et p étant des nombres rationnels, et en général très-simples.

Les octaèdres de ce système présentant quatre couples différents de faces parallèles, ils peuvent entrer dans les combinaisons, seulement par chaque couple isolé, ou par plusieurs couples à la fois. Il sera donc souvent utile de distingner chacun de ces couples par une notation particulière. Cela sera facile, si on conserve les lettres a, b, c aux moitiés d'axes sur lesquelles on compte ordinairement les coordonnées positives dans la géométrie analytique, et si l'on donne, au contraire, les lettres a', b', c' aux portions d'axes dirigées dans le sens des coordonnées négatives. On pourra donc représenter

La face	AB′C	et sa parallèle par	$(a : b : c)$
»	ABC	»	$(a' : b : c)$
»	A′BC	»	$(a' : b' : c)$
»	A′B′C	»	$(a : b' : c)$

On obtiendra les formes limites de ce système en faisant successivement $p = \infty$, $n = \infty$, $m = \infty$,
ou $p = 0$, $n = 0$, $m = 0$.

On obtiendra ainsi trois systèmes de prismes :

l'es prismes verticaux dont les faces sont parallèles à l'axe principal c;

Des prismes inclinés ayant leurs faces parallèles à l'axe b;

Des prismes inclinés qui ont leurs faces parallèles à l'axe c; et trois

faces terminales parallèles à chacun des trois systèmes des axes obliques pris deux à deux.

Les cristaux qui appartiennent à ce système sont souvent très-compliqués et difficiles à définir d'une manière complète, parce que les octaèdres et les prismes n'y entrent, le plus souvent, que par un seul de leurs couples de faces.

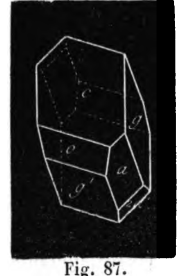


Fig. 87.

La figure 87 représente une de ces combinaisons; on y trouve :

1° La face de gauche de l'octaèdre principal *o;*

2° La face terminale oblique $2d'$;

3° Des faces de droite et de gauche du prisme vertical *g* et *g'* de l'octaèdre principal;

4° La face terminale *a* parallèle aux axes *a* et *c*.

5° La face terminale *c* parallèle aux axes *a*, *b*.

Le sixième système cristallin renferme beaucoup moins de substances cristallisées que les cinq systèmes qui précèdent. Les formes de ce système se reconnaissent d'ordinaire facilement à leur manque de symétrie, mais la définition précise de leurs faces offre souvent de grandes difficultés.

Hypothèse des décroissements moléculaires.

§ 35 *a*. Les lois de symétrie qui existent entre toutes les formes cristallines d'une même substance s'expliquent très-simplement en partant de certaines hypothèses sur la forme des molécules cristallines et sur leur mode de groupement. Il est utile de développer ici ces hypothèses, non-seulement parce qu'elles donnent de ces lois une explication, pour ainsi dire matérielle, qui les fait plus facilement comprendre; mais encore parce que c'est en se laissant guider par elles que Haüy a découvert, par induction, les lois de la cristallographie qu'il a vérifiées ensuite par des mesures.

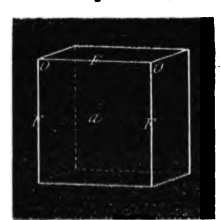


Fig. 88.

Prenons une substance minérale, la galène, qui cristallise dans le système régulier, et qui affecte un grand nombre des formes de ce système. Considérons, d'abord, un cristal cubique de galène (fig. 88). Si nous cherchons à le briser par le choc, ou en appliquant, suivant diverses directions, une lame tranchante, nous reconnaissons bientôt que le cristal se clive avec une grande facilité, suivant trois directions parallèles aux

faces du cube, tandis qu'il résiste suivant toutes les autres. Les fragments que l'on détache ainsi du cristal cubique, de même que le noyau restant, ont la forme de parallélipipèdes rectangles. Cette division mécanique peut être poussée très-loin, car les petits fragments peuvent encore être divisés, et l'on reconnaît au microscope que les plus petites poussières présentent, elles-mêmes, la forme de parallélipipèdes rectangles. On est naturellement amené, par induction, à penser que les dernières particules cristallines, celles qui résisteraient aux clivages, affectent encore la même forme. On donne à ces particules le nom de *molécules cristallines intégrantes;* chacune d'elles serait formée par un grand nombre de molécules chimiques, séparables, peut-être, par d'autres moyens mécaniques, et groupées sous l'influence de forces qu'il est encore impossible de définir.

Prenons maintenant un cristal octaédrique de galène (fig. 89.) Si nous cherchons à le cliver parallèlement à ses faces, nous n'y parvenons pas. Nous obtenons, au contraire, des clivages très-faciles, suivant des plans également inclinés sur les 4 faces qui composent les angles solides de l'octaèdre. En effectuant successivement ces clivages sur tous les angles solides, nous ferons disparaître bientôt la forme de l'octaèdre, et nous obtiendrons un noyau en forme de parallélipipède rectangle, qui, par le clivage, continuera à se modifier comme le cristal cubique que nous avons considéré d'abord. Nous en concluons que les molécules cristallines du cristal octaédrique, de même que celles du cristal cubique, sont de petits parallélipipèdes rectangles.

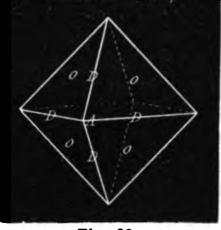


Fig. 89.

Choisissons, enfin, un cristal de galène qui présente la forme d'un dodécaèdre rhomboïdal (fig. 90). Nous reconnaîtrons encore que ce cristal ne se clive pas parallèlement à ses faces. Les seuls clivages faciles sont dirigés suivant des plans également inclinés sur les faces des angles solides à 4 faces A. Si nous effectuons successivement les clivages sur les 6 angles solides à 4 faces, nous ferons disparaître les faces du dodécaèdre, et nous arriverons à des noyaux ayant la forme de parallélipipèdes rectangles, semblables, par l'aspect et les propriétés phy-

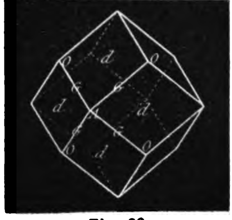
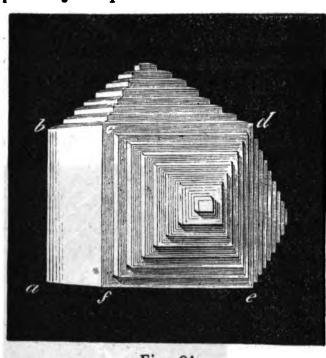


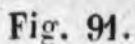
Fig. 90.

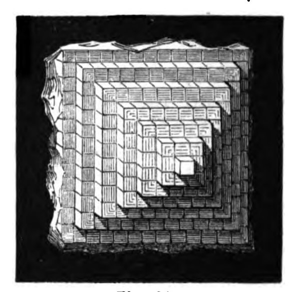
siques de leurs faces, aux noyaux que nous avons séparés des cristaux octaédrique et cubique. Nous sommes donc encore amenés à conclure que les molécules cristallines dont se compose le cristal dodécaédrique ont la même forme de parallélipipèdes rectangles que celles des cristaux cubique et octaédrique.

Mais quels sont les rapports de grandeur des côtés de ce parallélipipède primitif? Nous observerons que les trois sens de clivage qui conduisent à ce parallélipipède ne présentent absolument rien qui les distingue les uns des autres : ils sont également faciles, et les faces qu'ils déterminent sont douées du même éclat. Nous sommes ainsi portés à admettre que le parallélipipède a ses trois dimensions égales, et que par conséquent c'est un cube. Les particules cristallines de la galène sont donc des cubes, et, si l'induction ne nous a pas trompés, nous devons pouvoir reproduire, par la juxtaposition de ces petits cubes élémentaires : le cube, l'octaèdre, le dodécaèdre rhomboïdal, et, en général, toutes les formes cristallines de la galène. Nous allons montrer que cela est facile.

Pour rendre le fait plus sensible, nous exagérerons beaucoup les dimensions des petits cubes élémentaires. Cela nous est d'ailleurs permis, sans rien ôter à la rigueur de nos démonstrations, car nous ne considérerons que les plans tangents, dont les directions restent les mêmes, quelles que soient les dimensions des molécules cristallines intégrantes, pourvu que leurs formes et leur mode de groupement restent les mêmes. Le cristal cubique se formera, immédiatement, par la juxtaposition des cubes élémentaires. Plaçons, sur les diverses




Fig. 91.


Fig. 91 *a*.

faces du cube *abcdef* (fig. 91), des couches de molécules cubiques, juxtaposées comme elles le sont dans le cristal cubique lui-même:

mais supprimons, sur chaque couche, une rangée parallèle à chaque côté de la face du cube, de telle sorte que chaque nouvelle couche renferme, sur chacun de ses côtés, une rangée de moins que la couche précédente. Il est facile de reconnaître que l'on obtiendra ainsi le dodécaèdre à faces rhombes (fig. 90). La figure 91 met ce fait en évidence; pour ne pas compliquer cette figure et ne pas lui faire perdre son aspect général, nous avons supprimé les lignes qui marquent la séparation des petits cubes élémentaires juxtaposés; mais nous les avons indiquées sur la figure 91 *a*, qui représente, sur une plus grande échelle, un des angles solides de la nouvelle forme.

Si l'on suppose les molécules cubiques infiniment petites, les aspérités provenant des soustractions de rangées disparaîtront, et les faces du dodécaèdre deviendront parfaitement planes. On peut donc dire que *le dodécaèdre rhomboïdal dérive du cube par un décroissement, suivant les faces du cube, d'une rangée en largeur et d'une rangée en hauteur.*

Supposons, maintenant, qu'à chaque nouvelle couche on supprime 2, 3 ou 4 rangées de particules élémentaires, il est clair que l'on fera naître, sur chaque face du cube, des pyramides à 4 faces, dont les hauteurs sont $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ de la hauteur ou de l'axe du cube, et que l'on obtiendra les divers tétrakishexaèdres (fig. 25) dont nous avons parlé (page 17). On aura fait ainsi des *décroissements d'une rangée en hauteur et de 2, 3 ou 4 rangées en largeur.*

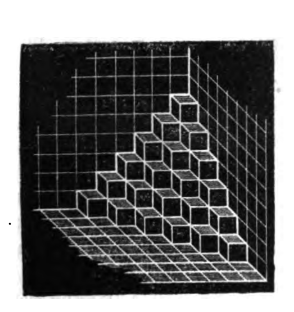


Fig. 92.

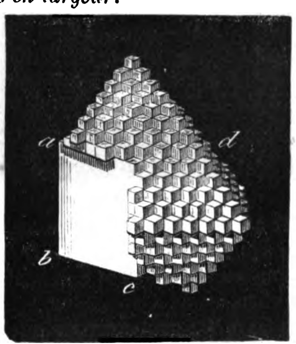


Fig. 93.

Prenons maintenant un gros cristal cubique (fig. 92); à partir du point milieu de l'une de ses arêtes et symétriquement par rapport à elle, enlevons 1 molécule à la première couche supérieure, 3 molécules à la seconde, 6 molécules à la troisième, 10 à la quatrième, et ainsi de suite selon la loi des nombres triangulaires, nous ferons naî-

tre une troncature tangente sur l'angle solide du cube. Si nous agissons de même par rapport à chacun des angles, nous obtiendrons un octaèdre régulier (fig. 93), qui se sera formé *par un décroissement d'une rangée en largeur et d'une rangée en hauteur sur les arêtes du cube.*

Reprenons encore notre cube *abcdef* (fig. 94), et plaçons sur ses faces de nouvelles couches de molécules cubiques, mais faisons, suivant l'arête *fe*, un décroissement de 2 rangées en largeur et d'une rangée en hauteur, et, suivant l'arête *fd*, un décroissement d'une seule rangée en largeur et de 2 rangées en hauteur; agissons de même sur chaque face du cube : nous obtiendrons le dodécaèdre pentagonal (fig. 94). Nous avons encore supprimé dans cette figure les lignes de séparation des petits cubes élémentaires, mais on retrouve ces lignes sur la figure 94 *a*, qui représente, plus en grand, la partie antérieure de la figure 94. Le dodécaèdre pentagonal est une forme hémiédrique, un *hémi-tétrakishexaèdre* (page 17); les autres formes hémiédriques du système régulier s'obtiendront de même par des décroissements non symétriques sur les arêtes semblables.

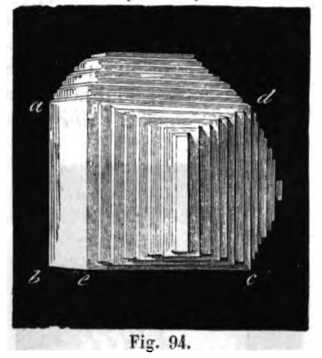


Fig. 94.


Fig. 94 *a*

Il est facile de voir, sans qu'il soit nécessaire de multiplier davantage les exemples, que l'on pourra reproduire, par des superpositions ou des soustractions analogues, toutes les figures du système régulier.

§ 35 *b*. On peut montrer que toutes les formes du deuxième système cristallin peuvent être construites avec des molécules cristallines ayant la forme de parallélipipède droit, à base carrée, mais dont la hauteur n'est pas égale à la longueur des côtés de la base; le rapport entre cette hauteur et les côtés de la base étant toujours identique pour la même substance, mais différent d'une substance à l'autre.

Prenons un cristal ayant la forme d'un prisme droit à base carrée, et plaçons sur sa base des couches de molécules cristallines, avec un décroissement d'une rangée en largeur et d'une rangée en hauteur suivant les côtés de la base, nous obtiendrons une pyramide à base carrée, dont la hauteur présentera, avec les côtés de la base, le même rapport que les longueurs homologues de la molécule cristalline. Si nous en faisons autant pour la base inférieure du prisme, nous aurons un prisme droit, à base carrée, terminé par deux pointements qui, réunis par leurs bases, forment un octaèdre à base carrée. Prenons cet octaèdre pour l'octaèdre primitif de la substance; ses dimensions assigneront, immédiatement, celles de la molécule cristalline intégrante.

Nous pouvons construire sur la même base d'autres pyramides à 4 faces, en faisant des décroissements d'une rangée en largeur, mais de 2, de 3, de 4 rangées en hauteur. Nous aurons ainsi des octaèdres à base carrée, de plus en plus aigus, dont les hauteurs seront 2, 3, 4 fois plus grandes que celle de l'octaèdre primitif. Si nous faisons, au contraire, des décroissements d'une seule rangée en hauteur, mais de 2, 3, 4 rangées en largeur, nous obtiendrons des octaèdres de plus en plus obtus, dont les hauteurs seront $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ de celle de l'octaèdre primitif. Nous pouvons donc construire, avec la même molécule intégrante, une série indéfinie d'octaèdres obtus et aigus de la même classe, mais qui jouiront tous de cette propriété que, rapportés à la même base, leurs hauteurs seront entre elles comme les nombres très-simples 1 : 2 : 3 : 4..., ou 1 : $\frac{1}{2}$: $\frac{1}{3}$: $\frac{1}{4}$....

Reprenons notre prisme droit à base carrée. A partir d'un point de l'une de ses arêtes verticales, et symétriquement par rapport à cette arête, faisons une soustraction d'une rangée sur la première couche, de 2 rangées sur la seconde, de 3 rangées sur la troisième, et ainsi de suite; en un mot, opérons sur notre prisme droit à base carrée comme nous l'avons fait sur le cube pour engendrer l'octaèdre régulier. Il est clair que nous obtiendrons un octaèdre qui sera l'octaèdre de seconde classe de l'octaèdre primitif, et dont les faces seront dirigées suivant les arêtes de ce dernier. En faisant des soustractions d'une rangée en largeur et de 2, 3, 4 rangées en hauteur, nous aurons la série des octaèdres aigus de la seconde classe. Enfin, nous obtiendrons la série des octaèdres obtus de la seconde classe, en faisant des soustractions d'une rangée en hauteur, mais de 2, 3, 4 rangées en largeur.

§ 35 *c*. Un mode de génération semblable s'applique au système rhomboédrique et aux systèmes cristallins plus complexes. Pour les formes entières, ou *homoédriques*, du système rhomboédrique, il

faudrait prendre comme molécule cristalline intégrante un prisme régulier à 6 faces. On pourrait, au moyen de ce même prisme, en supprimant la moitié des décroissements d'après une certaine loi, construire les formes hémiédriques du même système. Il est, peut-être, plus facile de considérer ces dernières formes comme résultant de molécules intégrantes, hémiédriques elles-mêmes, ayant, par exemple, la forme du rhomboèdre primitif. Nous nous bornerons à faire voir comment les scalénoèdres peuvent être déduits, de cette manière, du rhomboèdre primitif qui a les mêmes arêtes latérales. La figure 95 représente ce mode de génération pour le scalénoèdre (fig. 57) de la chaux carbonatée; ce scalénoèdre a un axe principal triple de celui du rhomboèdre primitif ayant les mêmes arêtes latérales, et se présente fréquemment dans cette substance. Il suffit de placer, sur chaque face du rhomboèdre primitif *abcde*, des couches de molécules semblables, par leur forme, à ce rhomboèdre. en opérant, sur ses arêtes latérales, un décroissement de deux rangées en largeur et d'une rangée en hauteur. On a supprimé sur la figure 95 les lignes de séparation des rhomboèdres élémentaires; mais on en acquiert une idée nette par la figure 95 *a*, qui montre, plus en grand, les assises supérieures de la figure 95.

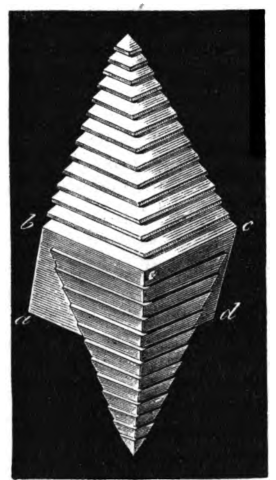
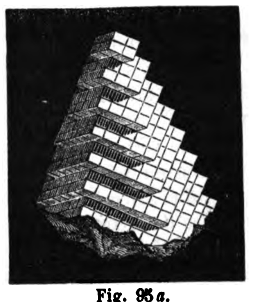


Fig. 95.


Fig. 95 *a*.

Si le décroissement avait lieu par une rangée en largeur et une rangée en hauteur, on obtiendrait un scalénoèdre qui, pour les mêmes axes secondaires, aurait un axe principal double de celui du rhomboèdre primitif.

§ 35 *d*. Dans les quatrième, cinquième et sixième systèmes cristallins, la molécule intégrante sera un parallélipipède dont les élements

pourront être déterminés d'après ceux de l'octaèdre que l'on a choisi comme principal. Tantôt les petits solides générateurs seront la molécule intégrante elle-même, tantôt ils seront formés par une réunion déterminée de ces molécules. La figure 96 montre un exemple d'un décroissement sur les angles par un de ces solides générateurs complexes *abcdefg*. Les faces qui se formeront ainsi, soit sur les arêtes, soit sur les angles, auront des inclinaisons différentes, qu'on pourra faire varier à l'infini, en faisant varier le mode de la composition des solides générateurs eux-mêmes, mais toutes ces faces présenteront ce caractère commun, que les longueurs interceptées par elles sur les axes homologues seront proportionnelles à des nombres entiers. C'est la loi générale démontrée par l'observation, et que nous avons rappelée fréquemment dans ce qui précède.

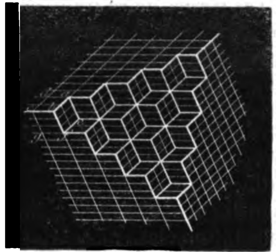


Fig. 96.

Détermination d'un cristal.

§ 56. Nous aurions, maintenant, à développer les méthodes par lesquelles on parvient à déterminer d'une manière rigoureuse la forme d'un cristal donné. Un examen attentif du cristal et de la symétrie de ses modifications suffit ordinairement pour reconnaître le système cristallin auquel il appartient. Cette détermination superficielle est suffisante lorsque le cristal appartient au système régulier, et l'on n'a plus qu'à indiquer quelles sont les formes simples qui entrent dans sa constitution. Mais il n'en est pas de même pour tous les autres systèmes. Il ne suffit plus alors d'indiquer les noms des formes simples qui composent le cristal; il est nécessaire de donner rigoureusement les rapports de grandeur des axes, pour chacune des formes simples qui composent le cristal, ainsi que les valeurs des angles que ces axes forment entre eux, quand ils ne sont pas rectangulaires.

Les angles des axes et leurs rapports de grandeur ne peuvent pas être mesurés immédiatement sur le cristal. Le seul élément qui se prête à une mesure directe est l'inclinaison des diverses faces les unes sur les autres. Mais il est évident que les angles des axes et leurs rapports de grandeur sont en relation géométrique immédiate avec les diverses inclinaisons des faces, et que, lorsque ces dernières

sont connues, la détermination des angles des axes et de leurs longueurs relatives devient un simple problème de géométrie.

Les bornes de ce traité ne nous permettent pas d'exposer le mode de calcul que l'on emploie pour arriver à ce résultat. Ce calcul est très-simple pour les systèmes rectangulaires, mais il devient assez complexe pour les systèmes obliques. Nous engageons le lecteur qui voudrait se mettre en état d'effectuer ces calculs à consulter le *Traité de Minéralogie* de M. Dufrénoy, qui offre un grand nombre d'exemples numériques de déterminations de cristaux, ou la *Cristallographie* de M. Miller, traduite par M. de Sénarmont, dans laquelle il trouvera les formules générales qui s'appliquent à ce calcul, formules qui sont remarquables par leur grande symétrie et se prêtent facilement à tous les cas particuliers qui peuvent se présenter.

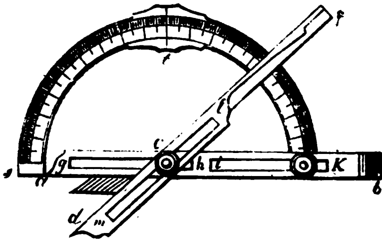
Il n'est pas toujours nécessaire, pour obtenir la définition rigoureuse d'un cristal, de connaître tous ses angles dièdres. Il suffit, souvent, d'avoir les valeurs d'un petit nombre de ces angles, par exemple, lorsque le cristal appartient à un des systèmes cristallins les plus simples. Mais il est convenable, dans tous les cas, de mesurer le plus grand nombre d'angles possible. Lorsque plusieurs de ces angles ne sont pas nécessaires à la détermination des éléments du cristal, on peut s'en servir pour vérifier ces éléments et les corriger au besoin; tous les angles du cristal présentant nécessairement des rapports géométriques avec les longueurs et les directions de ses axes.

Le chimiste qui désire définir un cristal d'une manière nette doit donc s'attacher à mesurer tous ses angles dièdres avec le plus grand soin et inscrire leurs valeurs, en désignant les angles d'une manière rigoureuse. Il sera toujours facile de déterminer plus tard, au moyen de ces données, les éléments du cristal, c'est-à-dire l'inclinaison des axes et leurs rapports de longueur.

L'opération essentielle, pour déterminer la nature d'un cristal, est donc la mesure de l'inclinaison des faces les unes sur les autres. On emploie pour cela des instruments qui portent le nom de *goniomètres*. On distingue deux espèces de goniomètres, le *goniomètre par application* et le *goniomètre par réflexion*.

Le goniomètre par application (fig. 97) se compose d'un demi-cercle divisé, sur lequel sont adaptées deux alidades en métal; l'une de ces alidades *ab* est fixée au zéro de la division, l'autre *df* est mobile et marque sur le limbe l'angle du cristal. Pour mesurer un angle dièdre, on applique une de ses faces sur l'alidade fixe *ab*, dans son prolongement, de manière que l'arête de l'angle soit perpendi-

culaire au plan du limbe; on fait mouvoir ensuite l'alidade mobile jusqu'à ce que son prolongement vienne s'appuyer sur l'autre face de l'angle; il est clair que l'angle compris entre les deux alidades, et qui est donné immédiatement par le limbe, mesure l'angle cherché.


Fig. 97.

Les deux alidades *ab*, *df*, glissent dans des coulisses *ik*, *gh*, *lm*, qui permettent de rendre les branches *ca* et *cd* aussi courtes que l'on veut. Cette condition est indispensable, car on a souvent à mesurer des cristaux très-petits, qu'il n'est facile d'introduire entre les deux alidades que lorsque leurs branches extérieures sont très-raccourcies.

Ce goniomètre ne peut donner que des valeurs approchées; il est souvent d'une application difficile aux cristaux artificiels, parce que ceux-ci, ayant ordinairement peu de dureté, se rayent ou se déforment quelquefois sous la moindre pression.

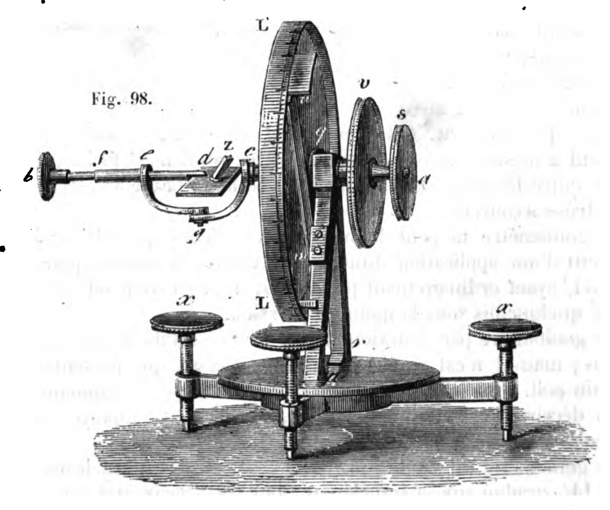
Le goniomètre par réflexion donne des résultats beaucoup plus précis; mais il n'est applicable qu'aux cristaux qui présentent un certain poli. On a construit un grand nombre de ces goniomètres; nous décrirons celui qui est le plus généralement employé, et qui est connu sous le nom de *goniomètre de Wollaston*.

Le goniomètre de Wollaston (fig. 98) se compose d'un limbe vertical LL′, gradué sur sa tranche, et dont l'axe horizontal est monté sur un support *pqr*. On fait tourner ce limbe au moyen de la virole *v*. Un vernier *uw*, disposé à l'extrémité d'un bras fixé invariablement sur le montant *pq*, permet de noter l'angle dont le limbe a tourné.

L'axe qui porte le limbe est creux; il est traversé par un axe mobile intérieur *ac*, que l'on fait tourner à l'aide de la virole *s*. A l'extrémité *c* de l'axe *ac*, est fixée une pièce articulée *cgeb* qui sert de support au cristal *z*. Cette pièce, susceptible de plusieurs mouvements qui facilitent beaucoup le placement du cristal, se compose d'un demi-cercle *cge*, articulé en *g*, qui porte à son extrémité un cylindre creux *ef*, fendu de manière à faire ressort. Ce cylindre est traversé par une tige *bd*, que l'on fait tourner au moyen d'un bouton *b*. La tige *bd* est fendue en *d*; on introduit dans cette fente une petite lame de laiton sur laquelle on fixe le cristal avec un peu de cire molle. Le cristal étant ainsi placé sur l'axe mobile intérieur *ac*,

on peut, à l'aide de la virole s, le tourner sans faire mouvoir le limbe, ou le tourner en même temps que le limbe, en faisant marcher la virole v. Les parties mobiles du support *cgebd* permettent, sans toucher au cristal, de le rapprocher ou de l'éloigner du limbe et de lui donner diverses inclinaisons. Cette mobilité est nécessaire, car nous verrons qu'il est essentiel, pour la mesure d'un angle dièdre du cristal, que l'on puisse placer l'arête de l'angle dans une direction rigoureusement parallèle à l'axe de rotation du limbe.

Fig. 98.



Cela posé, on dispose l'instrument sur une table, en face d'une maison qui présente plusieurs lignes horizontales nettement tranchées, on choisit deux de ces lignes horizontales pour mires. L'arête supérieure d'un toit se détachant sur le ciel convient parfaitement pour la mire supérieure. On adopte pour mire inférieure une arête horizontale d'une fenêtre du rez-de-chaussée.

On commence par rendre le limbe parfaitement vertical; cela est facile à l'aide des vis calantes x, x, x, qui portent le pied de l'instrument, et d'un niveau à bulle d'air. On dirige en même temps le limbe de façon qu'il soit perpendiculaire au plan de la maison, et, par suite, aux deux lignes horizontales qui servent de mire. C'est alors seulement que l'on fixe le cristal sur son support avec la cire molle, et on le place immédiatement de façon que l'arête de l'angle que l'on veut mesurer soit à peu près perpendiculaire au plan du

limbe. Il faut rendre ensuite cette perpendicularité rigoureuse. A cet effet, on place l'œil très-près du cristal et dans une position telle, qu'il aperçoive la mire inférieure dans la direction du cristal. On tourne l'axe intérieur *ac* jusqu'à ce que l'œil, conservant une position invariable, voie l'image de la mire supérieure réfléchie sur une des faces du cristal. La direction de cette image réfléchie doit être rigoureusement parallèle à la mire inférieure vue directement. Si cette condition n'est pas remplie, on fait mouvoir convenablement le cristal, et cela est facile au moyen des petits mouvements que peuvent prendre les diverses pièces du support. Une des faces de l'angle se trouve alors perpendiculaire au plan du limbe. L'arête de l'angle sera elle-même perpendiculaire au limbe, si la seconde face de l'angle satisfait à la même condition que la première. On s'en assure, en opérant sur la seconde face comme on l'a fait sur la première, l'œil conservant toujours sa position invariable. Il faut quelques tâtonnements pour obtenir ces deux conditions réunies; mais, avec un peu d'habitude, on y parvient promptement.

Le cristal étant convenablement placé, on procède à la mesure de l'angle. A cet effet, on place le limbe au zéro du vernier en tournant la virole *v*; puis on amène, au moyen de la virole *s*, le cristal dans la position où l'œil voit l'image de la mire réfléchie sur une des faces du cristal, superposée sur la seconde mire vue directement. Puis on tourne, au moyen de la virole *v*, le limbe qui entraîne nécessairement dans son mouvement l'axe intérieur *ac*, et, par suite, le cristal, jusqu'à ce que l'œil, qui doit rester rigoureusement dans la même position, aperçoive la mire supérieure réfléchie sur la seconde face du cristal, en coïncidence avec la mire inférieure. L'angle dont le limbe a tourné, et que l'on mesure à l'aide du vernier fixe *uw*, est le supplément de l'angle du cristal.

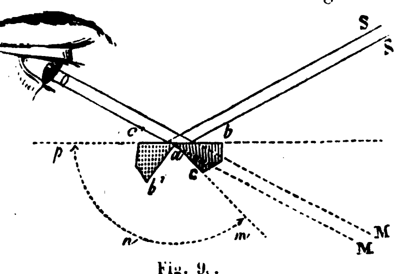


Fig. 9..

En effet, supposons que *abc* (fig. 99) soit la position de notre angle dièdre, lorsque l'œil O de l'observateur aperçoit l'image de la mire supérieure S, réfléchie sur la face *ab* du cristal, en coïncidence avec la mire inférieure M, vue directement; il est évident que, pour que l'œil voie le même effet sur la

seconde face *ac* de l'angle, il faut que l'angle dièdre vienne prendre la position *ac'b'*, c'est-à-dire, qu'il faut faire décrire à la face *ac* l'arc *mnp*, qui est précisément le supplément de l'angle cherché.

Le goniomètre par réflexion permet de mesurer les angles d'un cristal à quelques minutes près, lorsque les faces de ce cristal sont parfaitement miroitantes. La condition la plus essentielle, après le placement convenable du cristal, est que l'œil conserve une grande fixité, si les mires ne sont pas placées à des distances considérables. On a cherché à perfectionner cet instrument, en adaptant à l'appareil une lunette munie d'un réticule qui donne au rayon visuel une direction invariable, et qui permet de supprimer la seconde mire. Le foyer de la lunette doit être réglé de manière à voir nettement la mire supérieure, lorsque l'on dirige la lunette sur cette mire. Mais on ne peut se servir de cette disposition que pour les cristaux qui ont un grand pouvoir réfléchissant. Malheureusement cette condition n'est remplie que par un petit nombre. Quelques cristaux présentent même un pouvoir réfléchissant tellement imparfait, que l'on ne peut pas prendre pour mire supérieure l'arête du toit d'une maison éloignée. On se place dans ce cas devant une fenêtre ouverte, dont l'arête supérieure se détache sur le ciel, et on prend cette arête pour mire supérieure. On peut prendre pour mire inférieure une ligne noire tracée sur une feuille de papier attachée sur la table même qui supporte le goniomètre, ou même un fil blanc tendu sur cette table noircie; il est nécessaire, dans ce cas, de s'assurer que ces lignes de mire sont parfaitement parallèles à l'arête de la fenêtre.

Pour quelques cristaux, cette nouvelle disposition elle-même ne suffit pas, parce que leurs faces sont très-peu réfléchissantes. On parvient cependant encore quelquefois à en mesurer les angles, quoique avec moins de précision, en se plaçant dans une chambre obscure. On prend pour mire supérieure la lumière d'une bougie placée à une certaine hauteur et à une distance un peu grande du goniomètre, et, pour mire inférieure, une ligne noire tracée sur du papier que l'on éclaire avec une lampe disposée à cet effet derrière l'observateur. Au moment où, pendant le mouvement lent du cristal, la lumière de la bougie, réfléchie imparfaitement par les faces du cristal, pénètre dans l'œil, on a la sensation d'un éclair qui permet de faire les observations. On peut, d'ailleurs, limiter la hauteur de la flamme au moyen d'un écran. On diminue ainsi les erreurs qui proviennent de l'angle, toujours un peu considérable, sous lequel l'observateur aperçoit la hauteur de la flamme, lorsque celle-ci n'est pas très-éloignée.

Enfin, on peut encore se servir du goniomètre par réflexion pour

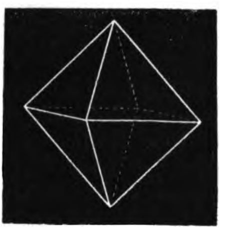
les cristaux qui ne réfléchissent pas nettement la lumière, mais dont les faces sont suffisamment planes, en collant sur ces faces de petites lames très-minces de mica, au moyen d'un liquide interposé. Ce liquide sera de l'eau ou de l'essence de térébenthine, suivant la nature du cristal.

Si ce dernier moyen est lui-même insuffisant, il faut recourir au goniomètre par application.

Des imperfections que présentent les cristaux naturels ou artificiels.

§ 37. Les formes cristallines que nous venons d'étudier sont toujours complètes, et présentent une régularité parfaite; mais il est rare qu'une perfection semblable se rencontre dans les cristaux naturels ou dans ceux que nous obtenons dans nos laboratoires. Le plus souvent, ces cristaux ne sont pas terminés sur tout leur contour; une de leurs extrémités se trouve engagée et perdue dans d'autres individus cristallins. Souvent aussi certaines faces d'une même forme simple ont pris un développement beaucoup plus considérable que d'autres, et ces dernières paraissent s'être formées dans des circonstances qui ne leur ont pas permis de prendre leur accroissement naturel.

Cette inégalité dans le développement des diverses faces d'une même forme simple altère souvent à tel point l'aspect général d'un cristal, qu'il faut une habitude particulière pour reconnaître sa véritable forme, surtout lorsque le cristal appartient à un des derniers systèmes cristallins. Mais, au milieu de toutes ces extensions anomales des faces, leurs directions respectives restent rigoureusement constantes; et, si l'on a soin de mesurer les divers angles du cristal, il est facile de construire sur le papier la figure régulière, la *figure type* qui correspond au cristal imparfait. Il suffit, tout en conservant aux diverses faces du cristal les directions que l'on a obtenues par la mesure des angles, de placer toutes les faces de même espèce à des distances égales du centre du cristal.


Fig. 100.

Nous allons montrer quelques exemples de ces cristaux irrégulièrement développés; on en trouve dans tous les systèmes, même dans le système régulier.

La forme complète, la plus ordinaire de l'alun, est l'octaèdre régulier (fig. 100); mais l'alun n'affecte cette forme complète que dans

les petits cristaux qui se développent librement au milieu d'une dissolution; par exemple, dans ceux qui se forment à l'extrémité d'un fil très-fin suspendu dans la liqueur. Quelquefois aussi il se forme sur les faces d'un gros cristal un cristal très-petit, parfaitement régulier, qui n'est attaché sur le gros cristal que par une arête ou par un de ses angles.

Les cristaux qui se développent contre les parois des vases s'enchevêtrent toujours les uns dans les autres et ne présentent que quelques-unes de leurs faces libres, ou même seulement quelques portions de faces. On peut se faire une idée de cette disposition des cristaux par la figure 101. Cette figure est une copie exacte d'une cristallisation d'alun qui s'est développée dans une des grandes cuves où l'on fait cristalliser l'alun employé dans les arts.

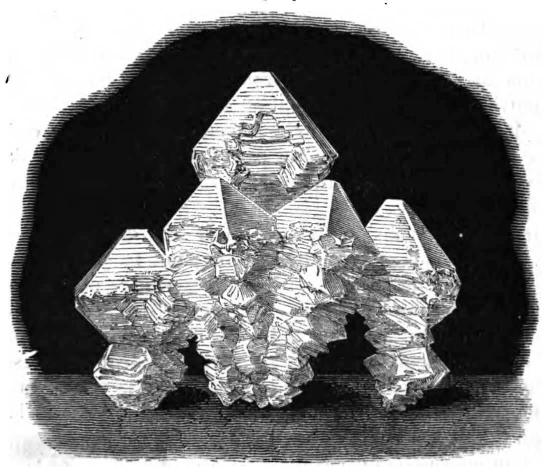


Fig. 101.

Si l'on place un petit cristal régulier d'alun dans un vase rempli d'une dissolution de ce corps saturée à froid, ce cristal grossit successivement, mais il se développe d'une manière très-différente, suivant la position qu'on lui a donnée dans le vase. Si le cristal est posé sur le fond du vase, et à peu près dans son axe, il se développe ordinairement d'une manière régulière sur toutes ses faces, excepté sur celle qui pose sur le vase. Le cristal se développe en général plus dans le sens horizontal que dans le sens vertical, et il présente une forme analogue à celle que nous montre la figure 102. La face hachée

mnpqrs est celle qui pose sur le fond du vase. On voit que cette forme est précisément celle que l'on obtiendrait en enlevant à un octaèdre régulier une couche plus ou moins épaisse parallèlement à une de ses faces.

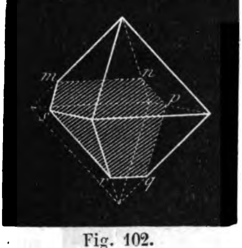
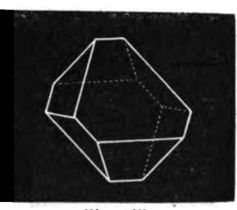


Fig. 102.


Fig. 103

Quelquefois, le cristal prend la forme de la figure 103; l'accroissement du cristal, perpendiculairement aux faces horizontales, est resté nul ou, au moins, plus faible que dans les autres directions, et les deux faces qui se trouvaient horizontales dans la dissolution présentent des formes semblables.

Lorsque le cristal est placé sur le fond du vase et très-près des parois latérales, son développement est gêné dans un plus grand nombre de directions, et sa forme extérieure devient encore plus irrégulière.

On peut, cependant, obtenir artificiellement des cristaux d'alun très-gros et régulièrement développés dans tous les sens. Il faut, pour cela, placer un petit cristal régulier au fond d'un vase renfermant une dissolution saturée à froid d'alun et le retourner tous les jours, de façon à le faire poser sur une face nouvelle. Si l'on a soin que chaque face vienne poser à son tour sur le fond, le cristal se développe d'une manière parfaitement régulière sur toutes ses faces et il peut acquérir des dimensions considérables sans rien perdre de sa régularité primitive. Cette régularité n'est cependant le plus souvent qu'apparente. Un gros cristal, qui s'est développé dans ces circonstances, que l'on a *nourri*, ainsi qu'on l'exprime ordinairement, est rarement transparent. Ses faces sont presque toujours plus ou moins ondulées, et l'examen optique montre une foule d'imperfections qui existent à l'intérieur.

Les cristaux les plus petits sont ordinairement les plus parfaits; ce sont ceux qu'il convient toujours de choisir pour mesurer les angles. La détermination de leurs angles, au moyen du goniomètre de Wollaston, présente aussi une précision plus grande, parce que les petites variations de position que peut prendre l'œil de l'observateur n'exercent alors qu'une influence très-faible.

La figure 104 représente une combinaison de l'octaèdre avec

l'hexaèdre, que l'on rencontre fréquemment dans le sulfure de plomb ou *galène*. Mais on trouve souvent aussi ce minéral sous la forme de la figure 105. Son aspect extérieur paraît, au premier abord, appartenir à un cristal du deuxième système cristallin, c'est-à-dire au système de l'octaèdre à base carrée; mais, si l'on mesure les angles dièdres du cristal, on reconnaît bien vite que les faces *o* appartiennent à un octaèdre régulier. La figure 105 diffère de la figure 104 en ce que, dans la première, les faces verticales de l'hexaèdre ont pris un développement extraordinaire.

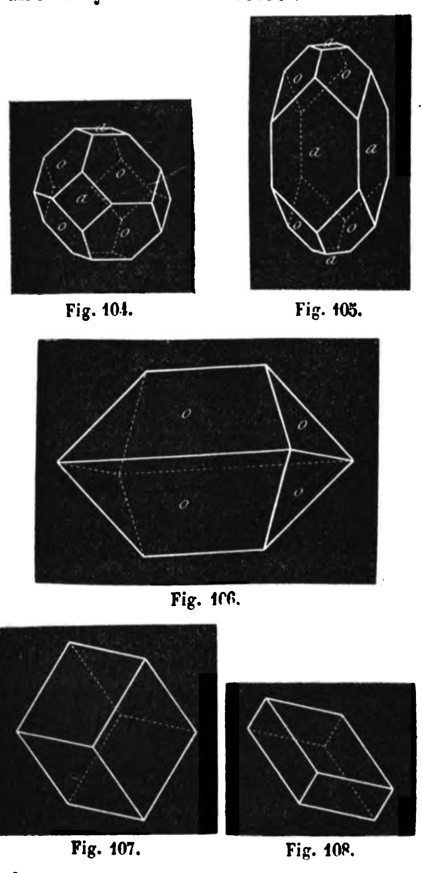


Fig. 104. Fig. 105.

Fig. 106.

Fig. 107. Fig. 108.

Les substances qui cristallisent en octaèdres réguliers se présentent quelquefois sous la forme de la figure 106, que l'on appelle *octaèdre cunéiforme*. Il est facile de reconnaître, par la mesure des angles, que les faces de ce cristal appartiennent à un octaèdre régulier; mais quatre des faces de cet octaèdre ont pris un développement anomal. Dans le troisième système cristallin ou système rhomboédrique, on trouve beaucoup d'anomalies semblables.

Le carbonate de chaux cristallise en rhomboèdre de l'angle de 105° 5′ (fig. 107); nous avons vu (§ 12) que ce minéral se clivait avec la plus grande facilité, suivant trois directions parallèles aux faces

du rhomboèdre; il en résulte que l'on peut obtenir une foule de solides de clivage (fig. 108), ayant toujours les mêmes angles, mais qui présenteront des aspects très-diférents, car ils seront plus ou moins aplatis. La direction de l'axe principal de ces fragments rhomboédriques est toujours parallèle à la ligne qui forme des angles égaux avec les trois arêtes égales concourant au même sommet.

La forme ordinaire du quartz est un prisme régulier à six faces, terminé par un dodécaèdre hexagonal. Les angles dièdres du prisme sont de 120°, et les angles dièdres de deux faces consécutives du dodécaèdre sont de 133° 40'. La figure 109 représente le type parfait de cette forme. Mais ce n'est que très-rarement que les cristaux de quartz présentent une régularité pareille. Les figures 110, 111, 112

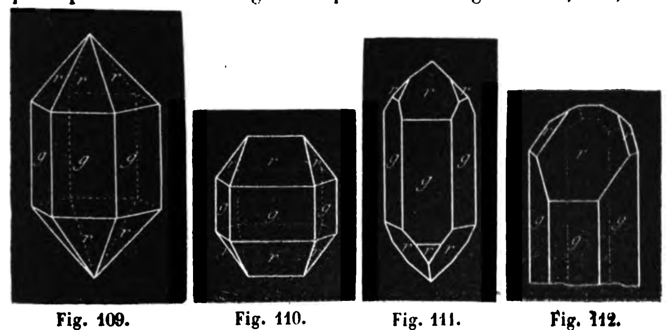
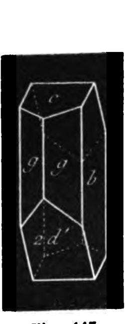
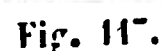


Fig. 109. Fig. 110. Fig. 111. Fig. 112.

représentent quelques cristaux naturels de quartz. Elles sont des altérations de la figure type (fig. 109), produites par le développement anomal que certaines faces ont pris pendant la cristallisation. Mais, si l'on mesure les angles de ces divers cristaux, on trouve toujours que les angles dièdres des faces du prisme vertical sont de 120°, et que les faces consécutives des pyramides forment entre elles des angles de 133° 40'.

Des irrégularités du même genre se présentent dans les systèmes cristallins plus complexes; elles changent quelquefois tellement l'aspect de la




Fig. 113.

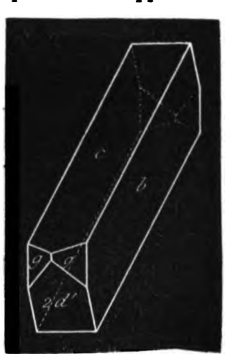


Fig. 114.

forme, qu'il faut une grande habitude pour reconnaître la nature des diverses faces. Le plus souvent même, il faut avoir recours à la mesure directe des angles dièdres. On peut se faire une idée des changements qu'une même forme peut ainsi subir, par la comparaison des deux figures 113 et 114, qui représentent deux cristaux de feldspath appartenant au cinquième système, et qui possèdent exactement les mêmes faces, mais avec des développements très-différents.

Groupements de cristaux, transpositions et hémitropie.

§ 38. Nous avons dit que les cristaux ne présentaient jamais d'angles rentrants, et qu'on n'observait des angles de cette espèce que par suite de l'accolement de deux individus cristallins. Quelquefois cet accolement se produit avec une certaine symétrie, et les groupes des cristaux présentent alors des aspects réguliers dont les figures 115 et 116 nous montrent des exemples.

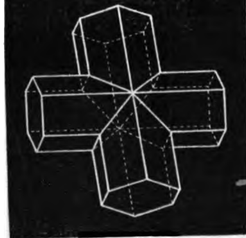


Fig. 115.

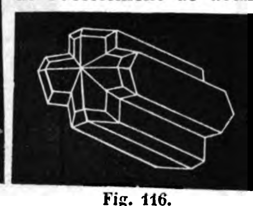


Fig. 116.

Dans ces divers cas, l'accolement des cristaux est facile à reconnaître; il s'en présente cependant quelques-uns dans lesquels il est moins apparent. Ainsi on rencontre quelquefois la forme cristalinel représentée par la figure 117. Si l'on examine séparément chaque moitié du cristal, déterminé par le plan qui passe suivant les arêtes de l'angle rentrant, on reconnaît bientôt que chaque moitié appartient à un octaèdre régulier, et que l'on peut obtenir la forme de la figure 117, en coupant un octaèdre régulier (fig. 118) en deux parties égales, par nu plan *mnpqrs* pallèle araux faces de l'octaèdre, et faisant tourner

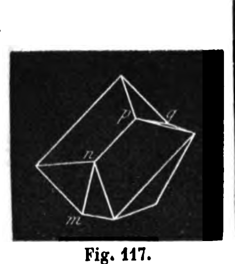


Fig. 117.

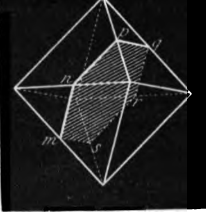


Fig. 118.

l'une des moitiés de l'octaèdre d'un angle de 60° sur la face de séparation. On dit alors que l'une des moitiés de l'octaèdre se trouve *transposée*.

La figure 119 représente une forme très-commune du sulfate de chaux hydraté naturel ou gypse; on l'obtient au moyen de la figure 120, en coupant celle-ci en deux parties égales par le plan *omnpqr* et faisant faire une demi-révolution à l'une des moitiés par rapport à l'autre. On dit alors qu'il y a *hémitropie*, et le cristal de la figure 119 est appelé un *cristal hémitrope*.



Fig. 119.

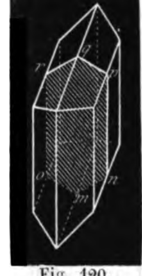


Fig. 120.

Dimorphisme et polymorphisme.

§ 59. On a cru, pendant longtemps, qu'un même corps ne pouvait affecter que des formes cristallines dérivées d'une forme primitive unique, suivant les règles que nous avons développées dans les paragraphes précédents; on sait aujourd'hui que cette proposition n'est pas exacte. Ainsi la chaux carbonatée cristallise ordinairement dans le système rhomboédrique, et tous ses cristaux donnent un solide de clivage qui est un rhomboèdre de 105° 5′; or on a trouvé la chaux carbonatée sous des formes appartenant au quatrième système cristallin, complétement incompatibles avec le clivage rhomboédrique. Les minéralogistes lui donnent alors le nom d'*arragonite*.

Le soufre que nous faisons cristalliser par voie de fusion cristallise en prismes allongés obliques, à bases rhombes, qui appartiennent au cinquième système cristallin. La même substance, cristallisée par voie de dissolution dans le sulfure de carbone, prend la forme d'octaèdres droits, à bases rhombes, qui appartiennent au quatrième système. Les cristaux de soufre naturels affectent aussi cette dernière forme.

Les substances qui peuvent ainsi cristalliser dans deux systèmes cristallins différents sont appelées *substances dimorphes*, et le phénomène lui-même a reçu le nom de *dimorphisme*.

Les cristaux d'une même substance qui appartiennent à deux systèmes différents ne sont pas seulement dissemblables par leurs formes extérieures; ils diffèrent encore par beaucoup d'autres caractères, et ces différences se manifestent même sur les poussières les plus fines que l'on puisse obtenir par les moyens mécaniques.

Ainsi leur dureté, leur densité, sont différentes; souvent même ils se comportent différemment à l'action de la chaleur et sous l'influence des agents chimiques.

Une même substance ne cristallise dans deux systèmes cristallins différents que lorsque la cristallisation a lieu dans des circonstances dissemblables, par exemple, à des températures très-éloignées. Nous sommes donc conduits à admettre que les forces en vertu desquelles les molécules se groupent en cristaux varient dans leur nature et dans leur intensité suivant la température; de sorte que les molécules qui se sont groupées à une haute température peuvent se trouver, lorsque le corps est revenu à la température ordinaire, sous l'influence de forces très-différentes de celles qui ont présidé à leur cristallisation. Aussi remarque-t-on souvent que des cristaux, qui se sont formés à une haute température et qui étaient parfaitement transparents au moment de leur formation, deviennent, au bout de peu de temps, opaques et pulvérulents. Il y a désagrégation parce que les molécules tendent à se grouper différemment en obéissant aux forces qui les sollicitent aux basses températures. Souvent même, après cette altération, on peut reconnaître, à l'aide de la loupe ou du microscope, que la masse est formée de petits cristaux rudimentaires, ayant la forme que la substance affecte quand elle cristallise à la température ordinaire.

Cette transformation est très-apparente dans les cristaux de soufre que l'on obtient par la voie de fusion. Ces cristaux sont sous la forme de prismes très-allongés du cinquième système; ils sont d'un jaune clair, parfaitement transparents et un peu flexibles. A la température ordinaire, ils changent complétement d'aspect au bout de quelques jours; ils perdent leur transparence, deviennent friables, et, si l'on examine leur poussière au microscope, on reconnaît qu'elle est formée de petits cristaux appartenant au quatrième système cristallin, semblables à ceux que forme le soufre lorsqu'il cristallise à la température ordinaire, dans une dissolution de sulfure de carbone. De sorte qu'en même temps qu'ils présentent, extérieurement, les formes du cinquième système, les cristaux offrent à l'intérieur la texture cristalline et les clivages du quatrième.

Nous ne connaissons pas, jusqu'à présent, de substances qui cristallisent dans plus de deux systèmes différents; mais il est possible qu'une substance, placée dans des conditions diverses, puisse prendre trois ou même un plus grand nombre de formes incompatibles; on l'appellerait alors *substance polymorphe*.

Isomorphisme.

§ 40. La forme cristalline d'un corps ne suffit pas à elle seule pour le définir. Si le corps cristallise dans le système régulier, il est clair qu'il ne suffit pas, pour le caractériser, de dire qu'il affecte la forme d'un octaèdre régulier ou d'un cube; car tous les octaèdres et les hexaèdres du système régulier sont identiques. Une difficulté semblable n'existe pas dans les autres systèmes, car les formes de même nom, appartenant à un même système, sont loin d'être semblables. Nous avons vu, en effet, qu'une même substance peut bien prendre la forme de plusieurs octaèdres appartenant au même système cristallin, mais que tous ces octaèdres présentent entre eux des relations à l'aide desquelles on reconnaît facilement qu'ils appartiennent à une même substance. Il suffit, pour cela, de mesurer les divers angles dièdres du cristal, et de déduire de ces mesures, par le calcul, les angles et les rapports de grandeur de ses axes; on trouvera toujours, si les octaèdres appartiennent à une même substance, que les angles des axes sont *rigoureusement identiques* dans toutes ces formes, et que les grandeurs des axes homologues sont entre elles dans des *rapports rationnels et très-simples*. On conçoit, d'après cela, qu'à la rigueur la détermination précise de la forme cristalline d'une substance suffise pour la caractériser, lorsque cette forme n'appartient pas au système régulier.

Il existe, cependant, une circonstance qui infirme la proposition que nous venons d'énoncer, et qui est de la plus haute importance pour nos théories chimiques. On a reconnu que les substances qui présentent des compositions chimiques semblables affectent des formes cristallines, non pas absolument identiques, mais offrant une telle ressemblance extérieure, que l'on ne parvient à les distinguer que par une mesure très-précise de leurs angles. Ainsi les carbonates de chaux, de magnésie, de protoxyde de fer, de protoxyde de manganèse, d'oxyde de zinc, cristallisent tous en rhomboèdres et présentent le clivage rhomboédrique. Les angles de ces rhomboèdres sont :

Pour le carbonate de chaux.	105° 5′
Pour le carbonate de magnésie.	107° 25′
Pour le carbonate de manganèse. . . .	107° 20′
Pour le carbonate de fer.	107°
Pour le carbonate de zinc.	107° 40′

Or ces angles ne diffèrent pas assez pour qu'il soit possible de les distinguer au simple aspect.

Il y a plus, lorsque des substances présentent ainsi des formes cristallines très-peu différentes, on a reconnu qu'elles se remplaçaient souvent dans des proportions quelconques, quand elles cristallisent ensemble dans le même milieu. On trouve, en effet, dans la nature, des cristaux qui sont formés de deux ou d'un plus grand nombre des carbonates précédents, combinés suivant des proportions quelconques. Ces cristaux complexes affectent toujours la forme de rhomboèdres; les angles de ces rhomboèdres sont intermédiaires entre ceux des rhomboèdres des carbonates simples qui les composent; ils se rapprochent le plus des angles du rhomboèdre qui appartient au carbonate dont la quantité domine dans le cristal.

Le sulfate de fer et le sulfate de cuivre, dissous dans l'eau, se combinent avec des quantités semblables d'eau, et cristallisent sous des formes presque identiques si la cristallisation a lieu à des températures convenables; ces températures *ne sont pas absolument les mêmes* pour les deux sels, mais elles ne diffèrent que d'un petit nombre de degrés. Si l'on place un cristal de sulfate de cuivre dans une dissolution de sulfate de fer, à une température peu différente de celle à laquelle le sulfate de fer cristallise sous la même forme, on voit que le cristal de sulfate de cuivre continue à croître dans cette dissolution, en s'assimilant des molécules de sulfate de fer. Le même cristal, replacé dans la dissolution de sulfate de cuivre, grossit avec des molécules de sulfate de cuivre; de sorte que l'on peut obtenir un cristal complexe, formé de couches alternatives de sulfate de cuivre et de sulfate de fer. On distingue facilement ces couches, à leurs nuances différentes, dans une cassure du cristal.

Si l'on mélange les dissolutions des sulfates de fer et de cuivre, et que l'on abandonne la liqueur à une évaporation lente, on obtient des cristaux qui renferment, à la fois, du sulfate de cuivre et du sulfate de fer. Ces cristaux affectent des formes semblables à celles du sulfate de cuivre, avec quelques légères différences dans les angles. Les proportions des deux sulfates peuvent d'ailleurs varier à l'infini, suivant les quantités que l'on a mélangées dans la dissolution primitive.

Les substances qui jouissent de la propriété de cristalliser ainsi sous des formes appartenant au même système cristallin, en ne présentant que de légères différences dans les valeurs absolues de leurs angles, et qui, de plus, *sont susceptibles de se remplacer dans des proportions quelconques*, en formant toujours des cristaux semblables, ont reçu le nom de *substances isomorphes*; le phénomène est appelé *isomorphisme*.

Nous avons dit que les substances isomorphes présentaient tou-

jours des compositions chimiques semblables. Mais il n'est pas toujours facile de faire cristalliser sous les mêmes formes les substances qui présentent des compositions chimiques semblables. Ainsi le carbonate de magnésie et le carbonate de protoxyde de fer se rencontrent cristallisés en rhomboèdres presque identiques; ils ont des constitutions chimiques semblables; on pourrait en conclure qu'il doit être facile d'obtenir également, sous des formes cristallines identiques, le sulfate de magnésie et le sulfate de fer qui ont des constitutions chimiques semblables. Cependant, si l'on mêle les dissolutions de ces deux sels et qu'on abandonne la liqueur à l'évaporation, les deux sulfates cristalliseront séparément, sous des formes qui appartiennent à des systèmes différents. Si l'on soumet à l'analyse les deux espèces de cristaux, on reconnaît qu'ils ne renferment pas des quantités d'eau semblables. Les sulfates de fer et de magnésie, en cristallisant à la même température, dans une même dissolution, se combinent avec des quantités d'eau différentes; ils ne présentent donc pas des compositions chimiques semblables, et il n'est pas étonnant qu'ils affectent des formes cristallines très-différentes. L'exemple que nous venons de citer ne prouve donc pas que les sulfates de fer et de magnésie ne soient pas isomorphes.

La considération de l'isomorphisme* est de la plus haute importance pour la chimie; nous en ferons un fréquent usage par la suite pour établir la constitution des corps composés.

NOMENCLATURE CHIMIQUE.

§ 41. Le nombre des différents corps que nous trouvons dans la nature ou que nous produisons dans nos laboratoires est aujourd'hui tellement considérable, qu'il faudrait la mémoire la plus heureuse pour retenir les noms de toutes ces substances et les appliquer convenablement, si chacune portait un nom particulier, donné au hasard. Aussi les chimistes ont-ils bientôt senti la nécessité de se créer une nomenclature systématique qui permît de former les noms des corps composés, par la combinaison des noms des corps simples qui les constituent; c'est un moyen facile de reconnaître jusqu'à un certain point, d'après son nom seul, la nature du corps composé et même quelques-unes de ses propriétés les plus essentielles. Malheureusement l'esprit de cette nomenclature devait porter l'empreinte des idées théoriques qui régnaient à l'époque où elle fut créée. Ces idées se sont beaucoup modifiées depuis; la science a fait de grands pro-

* Le phénomène de l'isomorphisme a été découvert par M. Mitscherlich.



grès; non-seulement son domaine s'est considérablement agrandi, mais elle a été envisagée sous des faces nouvelles. Il en est résulté que notre nomenclature chimique, parfaitement rationnelle au moment où elle fut établie, n'est plus en harmonie avec l'état actuel de la science, et elle aurait besoin, pour s'appliquer à nos idées modernes, d'être complétement changée. Un changement aussi considérable ne doit être fait qu'avec beaucoup de circonspection; il aura toujours l'inconvénient d'établir une solution de continuité entre les ouvrages qui ont précédé et ceux qui suivront l'adoption de la nouvelle nomenclature. Il faut donc choisir un moment favorable. Ce moment n'est pas encore arrivé; la plupart de nos théories chimiques modernes sont en discussion, et l'on ne pourrait guère espérer aujourd'hui que les chimistes des différents pays se missent d'accord sur un système uniforme de nomenclature, condition indispensable, cependant, pour qu'une réforme soit réellement fructueuse.

Quoi qu'il en soit, nous exposerons ici les règles de la nomenclature chimique, telles qu'elles furent établies en 1787 par une commission de l'Académie des sciences, avec quelques modifications et extensions qui y ont été apportées depuis; nous aurons soin d'indiquer successivement les principaux vices que cette nomenclature présente.

§ 42. Les corps simples sont aujourd'hui les seuls dont le nom soit indépendant de toute règle, et abandonné au caprice de l'auteur qui en a fait la découverte, ou qui, le premier, en a décrit les propriétés. On a cherché à rendre quelques-uns de ces noms significatifs, en les déduisant d'une étymologie grecque qui rappelât quelques-unes de leurs propriétés que l'on regardait comme les plus caractéristiques. Cette tendance a été en général fâcheuse; le plus souvent, le point de vue sous lequel on envisageait le corps était trop exclusif, et l'on a découvert plus tard des corps qui présentaient au même degré des propriétés semblables. Ainsi, pour ne citer que quelques exemples, le mot *oxygène* vient de deux mots grecs ὀξύς, acide, et γεννάω, j'engendre; il veut dire *qui engendre les acides;* on croyait, à l'époque où ce nom a été choisi, que l'oxygène était le seul corps qui pût produire des acides; or nous savons maintenant que d'autres corps présentent la même propriété. *Azote* vient de α, particule privative, et de ζωή, vie (*qui prive de la vie*); nous connaissons aujourd'hui un grand nombre d'autres gaz qui, comme le gaz azote, font périr les animaux. Nous conclurons de là que les noms les plus insignifiants sont ceux qui conviennent le mieux pour les corps simples.

Les corps simples, aujourd'hui connus, sont au nombre de soixante et un; nous donnons ici leurs noms avec les signes abrégés par lesquels on est convenu de les représenter :

*1.	Oxygène	O
*2.	Hydrogène	H
*3.	Azote	Az ou N (de Nitrogène)
*4.	Soufre	S
*5.	Sélénium	Se
*6.	Tellure	Te
*7.	Chlore	Cl
*8.	Brome	Br
*9.	Iode	Io
*10.	Fluor	Fl
*11.	Phosphore	Ph
*12.	Arsenic	As
*13.	Carbone	C
*14.	Bore	Bo
*15.	Silicium	Si
*16.	Potassium	K (du mot latin *Kalium*).
*17.	Sodium	Na (du mot latin *Natrium*).
*18.	Lithium	Li
*19.	Baryum	Ba
*20.	Strontium	Sr
*21.	Calcium	Ca
*22.	Magnésium	Mg
*23.	Glucinium	Gl
*24.	Aluminium	Al
25.	Zirconium	Zr
26.	Thorium	To
27.	Yttrium	Yt
28.	Cérium	Ce
29.	Lantane	La
30.	Didyme	Di
31.	Erbium	Er
32.	Terbium	Tr
*33.	Manganèse	Mn
*34.	Chrome	Cr
35.	Tungstène	Tg ou W (d'après le mot allemand *Wolfram*).
36.	Molybdène	Mo

37.	Vanadium..................	Vd
*38.	Fer........................	Fe
*39.	Cobalt.....................	Co
*40.	Nickel.....................	Ni
*41.	Zinc.......................	Zn
*42.	Cadmium....................	Cd
*43.	Cuivre.....................	Cu
*44.	Plomb......................	Pb
*45.	Bismuth....................	Bi
*46.	Mercure....................	Hg (du mot latin *Hydrargyrum*).
*47.	Étain......................	Sn (du mot latin *Stannum*).
48.	Titane.....................	Ti
49.	Tantale ou Colombium..	Ta
50.	Niobium....................	Nb
51.	Pélopium...................	Pp
*52.	Antimoine..................	Sb (du mot latin *Stibium*).
*53.	Uranium....................	U
*54.	Argent.....................	Ag
*55.	Or.........................	Au (du mot latin *Aurum*).
*56.	Platine....................	Pt
57.	Palladium..................	Pd
58.	Rhodium....................	Rh
59.	Iridium....................	Ir
60.	Ruthénium..................	Ru
61.	Osmium.....................	Os

Nous avons marqué d'un astérisque (*) les noms des corps simples que nous étudierons d'une manière plus spéciale. Nous nous occuperons moins longuement des autres; la plupart ne sont connus encore que d'une manière incomplète; ils sont d'ailleurs fort rares, et n'ont reçu aucune application.

Les chimistes s'accordent généralement à diviser les corps simples en deux grandes classes, les *métalloïdes* et les *métaux*. Nous indiquerons bientôt les caractères d'après lesquels on a établi cette division.

La classe des métalloïdes comprend les quinze premiers corps simples inscrits sur notre liste générale; celle des métaux renferme tous les autres.

§ 43. Avant d'exposer les règles qui président à la nomenclature des corps composés, il est nécessaire de définir quelques termes généraux que l'on applique à ces corps.

On distingue dans les corps composés des *acides*, des *bases*, et des *sels*.

Les sels résultent de la combinaison des acides avec les bases. Lorsque l'on soumet un sel à l'action d'une pile voltaïque, la combinaison se défait. Si la pile est très-énergique, le composé est entièrement détruit et se résout en ses éléments simples. Si la pile est plus faible, l'acide se sépare seulement de la base; l'acide se rend au *pôle positif* de la pile, et la base au *pôle négatif*. Les électricités de même nom se repoussent, celles de nom contraire s'attirent. On a supposé que les molécules des corps étaient ou électriques par elles-mêmes, ou entourées d'atmosphères électriques. Si l'on accepte cette hypothèse, il est clair que la molécule qui se rend au pôle positif doit posséder l'*électricité négative*, et que la molécule qui gagne le pôle négatif doit avoir l'*électricité positive*. On admet donc qu'au moment où un sel se décompose sous l'influence de la pile la molécule acide prend l'électricité négative, et la molécule basique l'électricité positive; et l'on dit que l'acide est l'*élément électronégatif*, et la base l'*élément électropositif* du sel.

La manière dont un sel se décompose sous l'influence de la pile suffit donc pour caractériser l'*élément acide* et l'*élément basique*. L'élément acide, ou électronégatif, est celui qui se rend au pôle positif de la pile; l'élément basique, ou électropositif, est celui qui va au pôle négatif.

Lorsque l'acide et la base sont solubles dans l'eau, ils se distinguent par d'autres propriétés qu'il est très-facile de constater. Un grand nombre de matières colorantes organiques sont altérées, de manières très-différentes, par les acides et par les bases. La teinture de tournesol, telle qu'on la trouve dans le commerce, a une couleur d'un bleu violacé. Si l'on verse un acide dans cette teinture, la couleur bleue est immédiatement remplacée par une couleur rouge clair. *Les acides rougissent donc la teinture bleue du tournesol.*

Si l'on verse la dissolution d'une base dans la même teinture, la couleur bleue n'est pas altérée; mais, si l'on ajoute une quantité suffisante d'une dissolution basique dans la teinture du tournesol, préalablement rougie par un acide, la couleur rouge redevient bleue.

Les bases solubles ramènent donc au bleu la teinture du tournesol rougie par un acide.

La teinture jaune du curcuma *n'est pas altérée* par les dissolutions acides; *elle est rougie* par les dissolutions basiques.

La teinture violette du sirop de violettes est *rougie* par les acides, et *verdie* par les bases.

Il est clair que ces caractères ne peuvent servir que pour les acides et les bases solubles. Lorsque ces corps sont insolubles, on ne peut les caractériser que par la manière dont ils se comportent sous l'in-

fluence de la pile, ou d'après la manière dont ils se combinent avec les corps acides ou basiques sur la nature desquels il n'y a pas d'incertitude.

Beaucoup de corps solubles n'exercent aucune action sur les couleurs des réactifs colorés; ils ne rougissent pas la teinture bleue du tournesol, et ils ne ramènent pas au bleu cette teinture préalablement rougie par une petite quantité d'acide. On les appelle *indifférents* ou *neutres aux réactifs colorés*. Un grand nombre de sels présentent cette propriété; dans ces sels les réactions que l'acide et la base qui les constituent exercent sur les matières colorantes végétales se sont neutralisées d'une manière parfaite : on les appelle *sels neutres aux réactifs colorés*. Cet état de neutralité dépend des forces relatives des acides et des bases. Une base très-forte ne peut jamais être complétement neutralisée par un acide faible, sous le rapport de son action sur les réactifs colorés. De même, une base faible ne peut pas détruire complétement la réaction qu'un acide très-énergique exerce sur ces réactifs. On conçoit aussi qu'un sel, qui se comporte comme neutre avec un certain réactif coloré, puisse présenter une réaction acide ou basique avec un réactif plus sensible.

Il existe des corps qui jouent le rôle d'acides par rapport aux bases très-fortes, et le rôle de bases par rapport aux acides énergiques. On conçoit, d'après cela, que la définition des acides et des bases n'a rien d'absolu, puisque le même corps peut se comporter, suivant les circonstances, à la manière des acides ou des bases.

§ 44. L'oxygène est, de tous les corps simples, celui qui est le plus répandu dans la nature, et qui forme le plus grand nombre de combinaisons importantes. Les composés dans lesquels il entre ont été les premiers étudiés avec soin par les chimistes. Il en est résulté que les savants qui ont fondé notre système de nomenclature ont fixé sur ce corps une attention toute particulière. On peut même dire que l'importance exclusive qu'ils lui ont donnée a beaucoup contribué à rendre leur système défectueux.

Les combinaisons que l'oxygène forme avec les autres corps simples sont acides, basiques, ou indifférentes. On a donné le nom d'*oxydes* aux combinaisons basiques et indifférentes, et le nom d'*oxacides*, ou simplement d'*acides*, aux combinaisons acides.

Le fer, le cuivre, le plomb, forment, avec l'oxygène, des combinaisons basiques; on leur donne le nom d'*oxyde de fer*, d'*oxyde de cuivre* et d'*oxyde de plomb*.

Le carbone forme avec l'oxygène une combinaison indifférente que l'on appelle *oxyde de carbone*.

§.45. A l'époque où l'on a fixé les règles de notre nomenclature, on croyait qu'un même corps, en se combinant avec l'oxygène, ne pouvait former plus de *deux* combinaisons acides. Pour les nommer, on faisait suivre le mot *acide* du nom de la seconde substance que l'on terminait en *eux*, pour la combinaison la moins oxygénée, et en *ique* pour celle qui contenait le plus d'oxygène. Ainsi on connaissait deux acides résultant de la combinaison du soufre avec l'oxygène; on donnait à la combinaison la moins oxygénée le nom d'*acide sulfureux*, et à la plus oxygénée celui d'*acide sulfurique.*

Plus tard on découvrit deux nouveaux acides résultant de la combinaison du soufre avec l'oxygène; l'une de ces combinaisons renfermait moins d'oxygène que l'acide sulfureux; la seconde se plaçait entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique. Il fallut modifier la règle générale, et l'on convint de former le nom de l'acide moins oxygéné que l'acide sulfureux, en faisant précéder le nom de ce dernier acide du mot *hypo* (ὑπό, au-dessous) et on l'appela *acide hyposulfureux.* Quant à l'acide qui se plaçait entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique, on convint, en suivant la même règle, de lui donner le nom de l'acide sulfurique en faisant précéder le mot sulfurique de *hypo;* on le nomma donc *acide hyposulfurique.*

On se tira ainsi d'affaire momentanément; mais la difficulté n'était qu'éludée. Car, dans ces dernières années, on a découvert trois nouvelles combinaisons acides du soufre avec l'oxygène; elles sont comprises toutes trois entre l'acide hyposulfureux et l'acide sulfureux. Pour dénommer ces nouveaux composés, il faudrait encore établir une nouvelle règle de nomenclature, et les chimistes ne se sont pas jusqu'ici entendus sur ce point. En supposant même qu'ils y parvinssent au moyen d'une règle additionnelle, en conservant intacts les premiers principes de la nomenclature, il est évident que la difficulté ne serait qu'ajournée, car il n'est pas douteux que l'on découvrira bientôt encore de nouvelles combinaisons acides du soufre avec l'oxygène.

Nous connaissons cinq combinaisons du chlore avec l'oxygène; quatre d'entre elles ont reçu les noms suivants, d'après les règles de nomenclature que nous venons de développer : *acide hypochloreux*, *acide chloreux*, *acide hypochlorique*, *acide chlorique.*

Une cinquième combinaison, trouvée depuis la découverte de l'acide chlorique, renferme plus d'oxygène que ce dernier. Si l'on adoptait rigoureusement les règles primitives de notre nomenclature, il faudrait donner à cette combinaison le nom d'*acide chlorique* et l'ôter à celle qui l'a porté jusqu'à présent. Or on conçoit combien ces changements de noms auraient d'inconvénients graves; ils amène-

raient nécessairement beaucoup de confusion dans la science, et ils occasionneraient des erreurs nombreuses. On a évité la difficulté, en donnant au nouvel acide le nom d'*acide hyperchlorique* (de ὑπέρ, au-dessus) ou simplement d'*acide perchlorique*. Ainsi les cinq combinaisons du chlore avec l'oxygène, rangées d'après les proportions croissantes d'oxygène, portent les noms suivants :

Acide hypochloreux;
Acide chloreux;
Acide hypochlorique;
Acide chlorique;
Acide perchlorique.

Telles sont les règles auxquelles les chimistes se sont arrêtés jusqu'ici, pour former la nomenclature des oxacides. Les exemples que nous venons de citer, et la discussion qui les accompagne, suffisent pour montrer combien ces règles sont insuffisantes et défectueuses, et combien il est à désirer qu'on les mette bientôt en harmonie avec l'état actuel de nos connaissances.

§ 45 *bis*. Un même corps, en se combinant avec l'oxygène, forme souvent plusieurs composés basiques ou indifférents; ce sont les *oxydes*. L'expérience a montré que, dans ces différents oxydes, les proportions d'oxygène, combinées avec une même quantité du second corps, sont entre elles dans des rapports très-simples, par exemple comme $\frac{1}{2}$: 1 : $\frac{3}{2}$: 2 : 3 : 4. Des considérations que nous développerons par la suite déterminent le choix de la substance que l'on regarde comme renfermant la proportion 1 d'oxygène; on lui donne le nom de *protoxyde*. La combinaison qui renferme la proportion d'oxygène $\frac{3}{2}$ prend le nom de *sesquioxyde*; celle qui renferme la proportion 2 d'oxygène reçoit le nom de *deutoxyde* ou de *bioxyde*. On donne les noms de *tritoxyde*, *quadroxyde*, aux combinaisons qui renferment les proportions 3 ou 4 d'oxygène. Enfin, les oxydes qui renferment moins d'oxygène que le protoxyde sont appelés *sous-oxydes* ou *oxydules*.

Ainsi le manganèse forme avec l'oxygène trois combinaisons non acides, ou *oxydes*, dans lesquelles les proportions d'oxygène, combinées avec une même quantité de manganèse, sont entre elles comme 1 : $\frac{3}{2}$: 2. Ces combinaisons s'appelleront donc *protoxyde de manganèse*, *sesquioxyde de manganèse*, *bioxyde de manganèse*.

L'oxyde le plus oxygéné prend souvent le nom de *peroxyde*; ainsi le bioxyde de manganèse est souvent appelé *peroxyde de manganèse*.

Des trois oxydes de manganèse, deux sont des bases; ce sont le

protoxyde et le sesquioxyde; le troisième, le byoxyde ou peroxyde, est un corps indifférent. Quelques auteurs désignent les deux combinaisons basiques autrement que nous ne l'avons fait; ils appellent le protoxyde de manganèse *oxyde manganeux*, et le sesquioxyde *oxyde manganique*. Ce mode de nomenclature est semblable à celui qui a été adopté pour les acides; il présente les mêmes inconvénients, car il se plie difficilement à la formation de nouveaux noms pour les nouvelles combinaisons basiques qui peuvent être découvertes par la suite.

§ 46. La règle qui préside à la nomenclature des sels est extrêmement simple. On forme les noms des sels en combinant ceux de l'acide et de la base de telle sorte, que le nom de l'acide détermine le genre, et le nom de la base détermine l'espèce. Lorsque le nom de l'acide se termine en *ique*, le nom générique du sel se termine en *ate;* ainsi l'acide sulfurique forme des *sulfates*, et l'acide phosphorique des *phosphates*. Lorsque le nom de l'acide se termine en *eux*, la terminaison du nom générique du sel est *ite*. Ainsi l'acide sulfureux forme des *sulfites*, l'acide hyposulfureux des *hyposulfites*.

Le nom générique de l'acide est suivi du nom de la base. Ainsi on dit : *sulfate de protoxyde de manganèse*, *sulfate de sesquioxyde de manganèse;* ou *sulfate d'oxyde manganeux*, *sulfate d'oxyde manganique*, ou même simplement *sulfate manganeux*, *sulfate manganique*.

On dit de même *sulfite de protoxyde de manganèse* ou *sulfite manganeux*.

L'acide et la base se combinent souvent en plusieurs proportions. Ainsi le protoxyde de potassium, communément appelé *potasse*, forme avec l'acide sulfurique deux combinaisons, deux *sulfates*. Le premier est neutre aux réactifs colorés, on lui donne le nom de *sulfate neutre de potasse* ou simplement de *sulfate de potasse*. Le second exerce, au contraire, une réaction fortement acide sur ces réactifs: il renferme, pour la même quantité de potasse, une proportion double d'acide sulfurique. On lui donne le nom de *sulfate acide de potasse*, ou mieux de *bisulfate de potasse;* ce dernier nom rappelle immédiatement les rapports de composition qui existent entre ce sulfate et le sulfate neutre.

Quelquefois l'acide et la base forment deux combinaisons dans lesquelles les quantités d'acide, combinées avec la même quantité de base, sont entre elles comme 2 : 3; c'est ce qui arrive pour l'acide carbonique et la soude. La première combinaison prend le nom de *carbonate neutre de soude* ou simplement de *carbonate de soude;* la seconde prend le nom de *sesquicarbonate de soude*.

Il existe aussi des sels dans lesquels la quantité d'acide est moindre que celle qui existe dans le sel neutre; on les appelle *soussels.* Ainsi le protoxyde de fer et le sesquioxyde de fer forment avec l'acide sulfurique des sulfates neutres et des sulfates basiques ou soussels. que l'on appelle des *soussulfates de protoxyde* ou *de sesquioxyde de fer.*

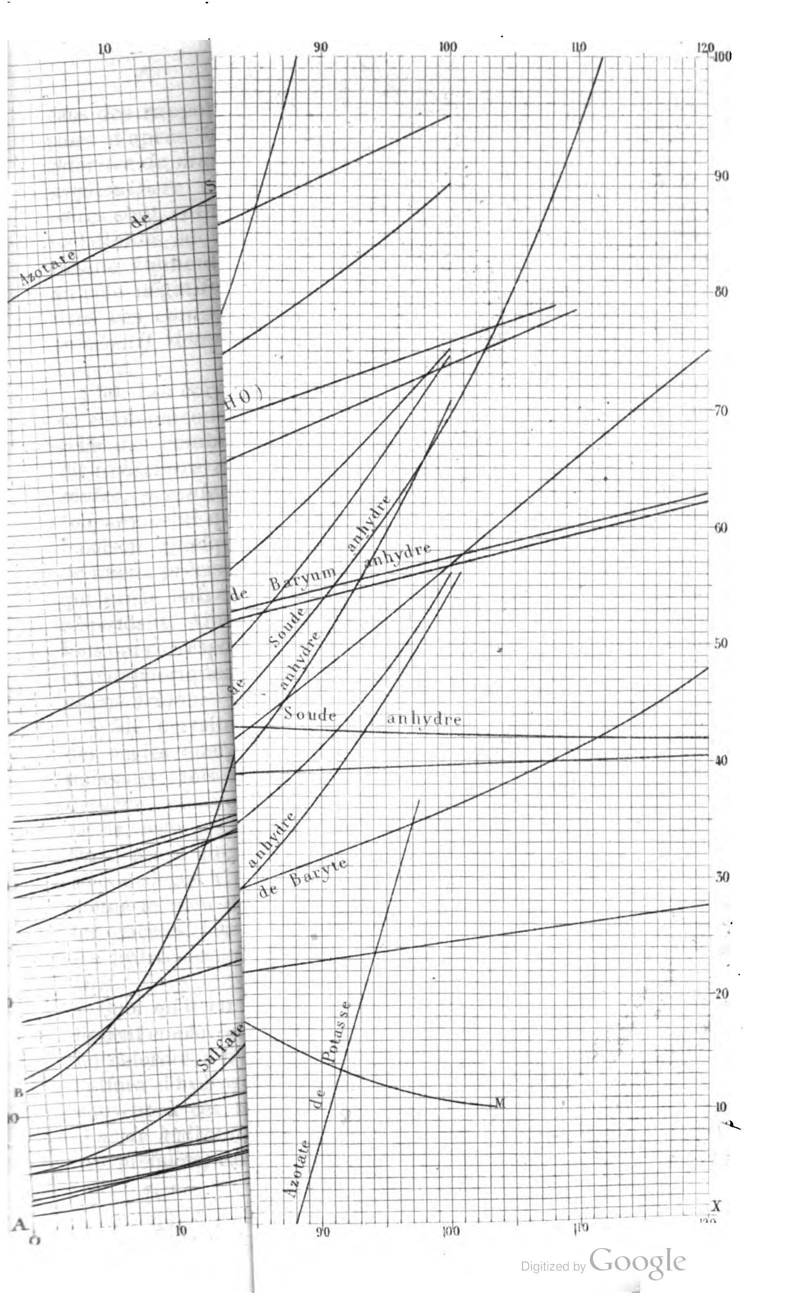
Enfin, deux sels se combinent souvent entre eux et forment des composés plus complexes; on donne à ces composés le nom de *sels doubles.* Le sulfate d'alumine et le sulfate de potasse forment ainsi un *sulfate double* que l'on appelle *sulfate double d'alumine et de potasse.*

§ 47. L'eau est une substance composée qui joue le rôle d'acide par rapport aux bases fortes, et le rôle de base par rapport aux acides énergiques: dans les deux cas elle forme de véritables sels. On donne le nom générique d'*hydrates* aux sels dans lesquels l'eau joue le rôle d'acide : ainsi on dit *hydrate de potasse, hydrate de protoxyde de fer,* ou *hydrate ferreux.* Quant aux sels dans lesquels l'eau joue le rôle de base, leurs noms devraient se former en ajoutant le nom de la base à celui de l'acide modifié comme nous l'avons dit (§ 46): ainsi on devrait dire *sulfate d'eau, phosphate d'eau*... Malheureusement on enfreint encore ici les règles, et l'on appelle ces combinaisons *acide sulfurique hydraté, acide phosphorique hydraté.* La même quantité d'acide se combine souvent avec plusieurs proportions d'eau qui sont toujours entre elles dans des rapports simples; ainsi l'acide sulfurique se combine avec des quantités d'eau qui sont entre elles comme 1 : 2 : 3. Ces combinaisons prennent les noms d'*acide sulfurique protohydraté* ou *monohydraté,* d'*acide sulfurique bihydraté,* d'*acide sulfurique trihydraté.*

§ 48. Les combinaisons des métaux entre eux ont reçu le nom d'*alliages,* qu'elles portaient déjà dans les arts. On dit : *alliage de cuivre et de zinc, alliage de plomb et d'étain.* Lorsque le mercure est un des métaux constituants de l'alliage on donne au composé le nom d'*amalgame :* un alliage d'argent et de mercure s'appelle *amalgame d'argent.*

§ 49. Les combinaisons des corps métalloïdes avec les métaux se désignent en terminant le nom du corps métalloïde en *ure* pour indiquer le genre et en le faisant suivre du nom du métal. Ainsi la combinaison du chlore avec le manganèse s'appelle *chlorure de manganèse;* celle du soufre avec le fer s'appelle *sulfure de fer.*

Lorsque le corps métalloïde forme avec le corps métallique plusieurs combinaisons, l'expérience montre que les quantités de métalloïdes combinées avec le même poids de métal sont entre elles



Azotate de S
HO)
anhydre
anhydre
de Baryum
Soude
anhydre
de
Soude anhydre
anhydre
de Baryte
Sulfate
Azotate de Potasse
M
A
B
O
X
10
90
100
110
120

dans des rapports simples. On forme la nomenclature de ces composés d'après la règle adoptée pour les oxydes, et l'on dit *protochlorure de manganèse*, *sesquichlorure de manganèse*; *protosulfure*, *sesquisulfure* et *bisulfure de fer*. Lorsque ces combinaisons binaires sont soumises à l'action décomposante de la pile, le corps métalloïde se rend toujours au pôle positif, en se comportant comme élément électronégatif; tandis que le corps métallique va au pôle négatif et se comporte comme élément électropositif. Ainsi, dans ces composés, de même que dans les sels, *le corps électronégatif détermine le genre, et le corps électropositif définit l'espèce.*

§ 50. Les corps métalloïdes forment entre eux un grand nombre de combinaisons, dont la nomenclature suit les mêmes règles que celle des combinaisons des métalloïdes avec les métaux. Ainsi on dit : *chlorure d'hydrogène*, *sulfure d'hydrogène*, *protochlorure de soufre*, *perchlorure de soufre*. Le nom qui détermine le genre est toujours celui qui se rapporte à l'élément électronégatif de la combinaison. Quelquefois on déroge à cette règle de nomenclature, afin de mieux préciser, par le nom lui-même, la relation de composition qui existe entre le composé dénommé et le composé oxygéné correspondant. Ainsi le phosphore forme avec le chlore deux combinaisons qui correspondent, par leur composition, aux acides phosphoreux et phosphorique; on les nomme *chlorure phosphoreux* et *chlorure phosphorique*.

§ 51. Certaines combinaisons des métalloïdes entre eux sont des acides énergiques qui le cèdent à peine aux oxacides les plus puissants, tels sont : le chlorure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène, etc., etc. On a malheureusement jugé convenable d'établir, pour ces composés, une règle particulière de nomenclature. On a pensé que l'hydrogène jouait, dans ces nouveaux acides, un rôle analogue à celui de l'oxygène dans les oxacides, et on leur a donné le nom d'*hydracides*. Mais il y a là une erreur grave : dans les oxacides, *l'oxygène est l'élément électronégatif;* tandis que, dans les hydracides, *l'hydrogène est constamment l'élément électropositif.*

Quoi qu'il en soit, la nomenclature des hydracides est si généralement employée, que nous sommes obligé de l'adopter nous-même. Le chlorure d'hydrogène prend le nom d'*acide chlorhydrique*, le sulfure d'hydrogène prend celui d'*acide sulfhydrique*. On donne souvent à ces mêmes acides les noms d'*acide hydrochlorique*, d'*acide hydrosulfurique;* mais ces noms sont plus défectueux que les premiers, car ils font infraction à ce principe général d'après

lequel on doit toujours commencer le nom du corps composé par le nom de l'élément électronégatif.

§ 52. Lorsque les combinaisons des métalloïdes avec l'hydrogène sont gazeuses, et que leurs réactions sur les réactifs colorés sont nulles ou peu marquées, on leur donne souvent des noms qui sont encore déduits d'une règle exceptionnelle. Ainsi les combinaisons gazeuses du carbone avec l'hydrogène, les carbures d'hydrogène gazeux, sont appelées *hydrogènes carbonés*. Les combinaisons gazeuses du phosphore avec l'hydrogène, ou phosphures d'hydrogène gazeux, sont appelées *hydrogènes phosphorés*. La combinaison gazeuse du soufre avec l'hydrogène, dont l'action acide sur les teintures est bien manifeste quoique faible, l'acide sulfhydrique, est souvent appelée aussi *hydrogène sulfuré*. Cette nomenclature exceptionnelle est très-fâcheuse; car, l'état gazeux des corps dépendant de la température et de la pression, il faudra, pour être conséquent, donner deux noms différents au même corps, suivant les circonstances dans lesquelles on le considère.

§ 53. Certaines combinaisons du soufre avec les métalloïdes et avec les métaux présentent une analogie complète avec les combinaisons correspondantes de l'oxygène. Cette analogie n'avait pas été reconnue à l'époque où l'on s'occupa des règles de la nomenclature chimique, et on n'y eut pas égard. On distingue des sulfures acides, que l'on est convenu d'appeler *sulfacides;* des sulfures basiques que l'on appelle *sulfobases*. Les sulfures acides ou sulfacides se combinent avec les sulfures basiques ou sulfobases, et forment de véritables sels qui portent le nom de *sulfosels*. Ainsi le soufre et le carbone forment une combinaison, le sulfure de carbone, qui correspond par ses propriétés à l'acide carbonique; on lui donne, pour cette raison, le nom d'*acide sulfocarbonique*. De même que l'acide carbonique se combine avec les oxydes basiques pour former des carbonates de même, l'acide sulfocarbonique se combine avec certains sulfures basiques ou sulfobases pour former des sels que l'on appelle des *sulfocarbonates*. Ainsi l'acide sulfocarbonique se combine avec le monosulfure de potassium, et forme un *sulfocarbonate de protosulfure* ou de *monosulfure de potassium* que l'on appelle souvent, mais improprement, *sulfocarbonate de potasse*.

Quelques combinaisons du chlore avec les métalloïdes paraissent également pouvoir jouer le rôle d'acides par rapport à certains chlorures métalliques. On donne le nom de *chloracides* à ces chlorures acides, et celui de *chlorobases* aux chlorures métalliques basiques. Enfin, on donne le nom de *chlorosels* aux combinaisons que les chloracides forment avec les chlorobases.

On voit, d'après cela, que plusieurs métalloïdes sont susceptibles de jouer un rôle tout à fait semblable à celui de l'oxygène; il est donc à regretter que, dans notre système de nomenclature, on ait suivi des règles exceptionnelles à l'égard de ce corps.

Telles sont les principales règles de la nomenclature chimique encore adoptées par le plus grand nombre des chimistes modernes, et que nous suivrons dans tout le cours de cet ouvrage. Nous signalerons, par la suite, quelques exceptions consacrées par l'usage; mais ces exceptions sont heureusement très-rares, et il nous suffira de les indiquer lorsqu'elles se présenteront.

NOTATIONS ET FORMULES CHIMIQUES.

§ 54. Nous avons donné (§ 42) la liste des corps simples actuellement connus, et nous avons inscrit, en regard de chacun d'eux, le signe ou symbole par lequel on est convenu de le représenter Nous attacherons à ces symboles une idée plus précise; ils nous serviront, non-seulement à rappeler la nature d'un corps, mais ils en indiqueront, de plus, une quantité pondérable déterminée, à laquelle nous donnerons le nom d'*équivalent chimique du corps*. Il nous serait impossible de donner dès à présent une définition nette et compréhensible des équivalents chimiques; nous aurons soin d'établir ces notions successivement, à mesure que nous étudierons les divers corps composés.

Nous nous bornerons, pour le moment, à montrer comment on peut, à l'aide des signes que nous avons adoptés pour les corps simples, composer des espèces de formules représentant la composition des corps composés. Ces formules, auxquelles on donne le nom de *formules chimiques*, sont très-utiles pour présenter les réactions chimiques sous forme de tableaux; nous les emploierons dès le commencement de nos études. Nous aurons soin, à mesure que nous avancerons, d'en préciser la signification, mieux que nous ne pouvons le faire maintenant.

Les formules chimiques des combinaisons binaires se forment en plaçant, à la suite l'un de l'autre, les signes de chacun des corps simples qui entrent dans le composé. On est convenu de placer toujours le signe de l'élément électropositif le premier. Lorsqu'un corps électropositif R forme plusieurs combinaisons avec un même corps électronégatif O, l'expérience a montré que, *si l'on calcule la composition de ces diverses combinaisons pour un même poids du corps électropositif, les quantités pondérales du corps électronégatif sont entre elles dans des rapports rationnels extrêmement simples, par*

exemple, comme les nombres 1, $\frac{3}{2}$, 2, $\frac{5}{2}$, 3, $\frac{7}{2}$, etc., etc. On donne à la première combinaison, au protoxyde, la formule RO, et aux autres combinaisons les formules $RO^{\frac{3}{2}}$, RO^2, $RO^{\frac{5}{2}}$, RO^3, $RO^{\frac{7}{2}}$, etc., etc.

Ainsi le manganèse forme avec l'oxygène cinq combinaisons, dont les deux premières sont des oxydes basiques, la troisième est un oxyde indifférent, et les deux dernières, les plus oxygénées, sont des acides. On donne à ces combinaisons les formules suivantes :

Protoxyde de manganèse...............	MnO
Sesquioxyde de manganèse.....	$MnO^{\frac{3}{2}}$
Bioxyde de manganèse.................	MnO^2
Acide manganique.....................	MnO^3
Acide permanganique..................	$MnO^{\frac{7}{2}}$.

Dans ces formules, les symboles Mn et O ne définissent pas seulement la nature des deux corps; ils en indiquent de plus des rapports de poids déterminés et constants. Nous verrons par la suite que, pour des raisons qu'il nous est impossible de développer maintenant, les chimistes écrivent les formules du sesquioxyde de manganèse et de l'acide permanganique, Mn^2O^3, et Mn^2O^7, qui présentent les mêmes rapports, entre les quantités pondérales du manganèse et de l'oxyde, que les formules $MnO^{\frac{3}{2}}$ et $MnO^{\frac{7}{2}}$.

Le soufre forme avec l'oxygène sept combinaisons. Si l'on rapporte la composition de chacune d'elles à un même poids S de soufre, les quantités pondérales d'oxygène, qui entrent dans ces composés, seront entre elles comme les nombres 1, 1, $\frac{5}{4}$, $\frac{5}{3}$, 2, $\frac{5}{2}$, 3. Nous formulerons donc ces combinaisons de la manière suivante :

Acide hyposulfureux....................	SO
Acide hyposulfurique trisulfuré...........	SO
Acide hyposulfurique bisulfuré...........	$SO^{\frac{5}{4}}$
Acide hyposulfurique monosulfuré........	$SO^{\frac{5}{3}}$
Acide sulfureux.........	SO^2
Acide hyposulfurique....................	$SO^{\frac{5}{2}}$
Acide sulfurique....	SO^3.

Ces formules ne sont cependant pas celles que nous conserverons pour ces corps. Nous les désignerons, dans la suite, par les formules

suivantes, qui présentent d'ailleurs les mêmes rapports entre les quantités pondérales de soufre et d'oxygène :

Acide hyposulfureux....................	S^2O^2
Acide hyposulfurique trisulfuré..........	S^5O^5
Acide hyposulfurique bisulfuré...........	S^4O^5
Acide hyposulfurique monosulfuré *.......	S^3O^5
Acide sulfureux.........................	SO^2
Acide hyposulfurique..........	S^2O^5
Acide sulfurique........................	SO^3.

Les formules S^2O^2, S^2O^5 se rapportent aux mêmes corps que les formules SO, $SO^{\frac{5}{2}}$; mais les premières représentent des poids doubles de ceux que représentent les secondes. La formule S^4O^5 représente le même corps que la formule $SO^{\frac{5}{4}}$, mais elle se rapporte à un poids quadruple. Enfin, la formule S^5O^5 représente un poids cinq fois plus grand que la formule SO.

Nous trouvons ici, parmi les composés du soufre avec l'oxygène, deux combinaisons, l'acide hyposulfureux S^2O^2, et l'acide hyposulfurique trisulfuré S^5O^5, qui, représentant exactement les mêmes rapports entre les quantités de soufre et d'oxygène qu'elles renferment, ont, par conséquent, la même composition, et sont cependant *deux substances parfaitement distinctes.* On appelle *corps isomères* les corps qui, bien que présentant des compositions identiques, diffèrent par l'ensemble de leurs propriétés.

On écrit la formule d'un sel en faisant suivre le symbole de la base par celui de l'acide, et les séparant seulement par un point. Nous écrirons encore ici le symbole du corps électropositif le premier. Ainsi le sulfate de protoxyde de manganèse s'écrit $MnO.SO^3$.

Si le sel renferme plusieurs proportions de l'acide ou de la base, on fait précéder le symbole de la substance qui entre en plusieurs proportions, par le chiffre qui représente le nombre de ces propor-

* Les noms d'*acide hyposulfurique monosulfuré*, d'*acide hyposulfurique bisulfuré* et d'*acide hyposulfurique trisulfuré*, que nous donnons aux trois combinaisons acides du soufre avec l'oxygène, qui ont pour formule S^3O^5, S^4O^5, et S^5O^5, n'ont pas été formés d'après les règles de nomenclature que nous avons exposées. Ces noms expriment une relation qui existe, *par le fait*, entre les formules de ces acides et celle de l'acide hyposulfurique. En effet, la formule S^3O^5 de l'acide hyposulfurique monosulfuré diffère de la formule S^2O^5 de l'acide hyposulfurique, en ce qu'elle renferme S de plus ; la formule S^4O^5 de l'acide hyposulfurique bisulfuré diffère de la formule S^4O^5 de l'acide hyposulfurique, en ce qu'elle renferme en plus S^2. Enfin, la formule S^5O^5 de l'acide hyposulfurique trisulfuré ne diffère de la formule S^2O^5 qu'en ce qu'elle renferme en plus S^3.

tions, placé en coefficient. Ainsi le poids Mn^2O^3 de sesquioxyde de manganèse forme un sulfate avec un poids d'acide sulfurique représenté par 3 fois SO^3; la formule du sel s'écrira $Mn^2O^3.3SO^3$.

La formule $PbO.AzO^5$ représente l'azotate neutre de plomb, et la formule $2PbO.AzO^5$ représente un azotate basique de plomb qui renferme, pour le même poids d'acide azotique, un poids double d'oxyde de plomb.

La formule $PbO.AzO^5$ représente un certain poids d'azotate neutre de plomb; si l'on veut indiquer un poids double de cet azotate, on l'écrit $2(PbO.AzO^5)$.

Nous avons vu (§ 40) que, dans un sel neutre, une portion de la base pouvait être remplacée par une quantité équivalente d'une autre base isomorphe. Nous avons dit, par exemple, qu'il existait dans la nature des carbonates cristallisés en rhomboèdres, très-peu différents de ceux que présente le carbonate de chaux, et que ces carbonates ne différaient *chimiquement* du carbonate de chaux qu'en ce qu'une proportion plus ou moins considérable de carbonate de chaux était remplacée par des carbonates *isomorphes* de magnésie, de protoxyde de fer et de protoxyde de manganèse. La formule d'un carbonate ainsi composé s'écrit :

$$(CaO,MgO,FeO,MnO).CO^2.$$

Les notions que nous venons de donner sur les notations et les formules chimiques nous suffiront pour le moment; nous les compléterons plus tard, à mesure que l'occasion s'en présentera.

DIVISION DES CORPS SIMPLES EN MÉTALLOÏDES ET EN MÉTAUX.

§ 55. Les chimistes sont généralement d'accord pour diviser les corps simples en *métalloïdes* (de μέταλλον, métal, et de εἶδος, forme, ressemblance; *qui ressemble aux métaux*) et en *métaux*. Mais il est devenu très-difficile de préciser les caractères sur lesquels on fonde cette division.

Les métaux sont opaques; ils sont doués d'un éclat particulier, appelé *éclat métallique.* Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Les métalloïdes ne présentent pas ces propriétés au même degré.

Ce mode de division est donc fondé sur des propriétés qui ne sont pas absolues, et qui sont plus ou moins développées dans les divers corps simples; aussi est-il très-vague, et laisse-t-il dans l'incertitude, à l'égard de certains corps simples qui peuvent être rangés, avec une égale raison, parmi les métalloïdes ou parmi les métaux,

Ainsi l'arsenic se rapproche, par un grand nombre de ses propriétés chimiques, du phosphore, que tous les chimistes placent parmi les métalloïdes, et, cependant, il présente un éclat métallique aussi prononcé que beaucoup de métaux. Le carbone affecte des états très-divers; tantôt il ne présente aucun des caractères que nous venons d'assigner aux métaux : il manque de l'éclat métallique, et il est très-mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. D'autres fois, au contraire, il présente quelques-uns de ces caractères; ainsi, à l'état de graphite, il possède un éclat métallique très-prononcé; et le charbon de bois, fortement calciné, conduit assez bien l'électricité.

La propriété d'être bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité n'appartient, à un haut degré, qu'aux métaux qui ont été obtenus agrégés, et cela par suite de leur grande fusibilité, de leur ductilité, ou de la facilité avec laquelle ils se laissent agréger par la percussion. Mais beaucoup de métaux n'ont été obtenus jusqu'ici qu'à l'état de matière pulvérulente, et alors leur conductibilité, pour la chaleur et pour l'électricité, est peu prononcée.

Dans les combinaisons binaires que les métaux forment avec les métalloïdes, *les métalloïdes jouent toujours le rôle de l'élément électronégatif*.

Les métaux et les métalloïdes se combinent avec l'oxygène. Les combinaisons des métaux avec l'oxygène sont le plus souvent des *oxydes électropositifs* qui jouent le rôle de *bases;* ce sont, en général, celles qui renferment les plus faibles proportions d'oxygène. Quelques combinaisons plus oxygénées se comportent comme des *oxydes indifférents*. Enfin, les combinaisons les plus oxygénées des métaux sont souvent des *acides*, qui forment de véritables sels avec les oxydes basiques.

Les métalloïdes, en se combinant avec l'oxygène, forment, en général, des *oxydes indifférents*, ou des *combinaisons acides*. Cependant quelques-unes de ces combinaisons se comportent comme des bases, très-faibles à la vérité, par rapport aux acides forts. Ces mêmes combinaisons jouent le rôle d'acides faibles avec les bases énergiques.

On voit combien nous avions raison de dire, en commençant, que les caractères sur lesquels on se fonde pour diviser les corps simples en métalloïdes et en métaux sont vagues et incertains; on conçoit combien il sera souvent difficile de décider si l'on doit ranger certains corps simples parmi les métalloïdes ou parmi les métaux, ces corps se rapprochant des métaux par quelques-uns de leurs caractères, et des métalloïdes par d'autres.

Nous conserverons cependant cette division, parce qu'elle est commode pour l'étude, et qu'elle est à peu près généralement adoptée par les chimistes; nous regarderons donc, comme métalloïdes, les quinze corps simples dont les noms suivent :

1. Oxygène	O
2. Hydrogène	H
3. Azote	Az ou N
4. Soufre	S
5. Sélénium	Se
6. Tellure	Te
7. Chlore	Cl
8. Brôme	Br
9. Iode	Io
10. Fluor	Fl
11. Phosphore	Ph
12. Arsenic	As
13. Bore	Bo
14. Silicium	Si
15. Carbone	C

ORDRE QUI SERA SUIVI DANS L'ÉTUDE DES CORPS.

§ 56. Nous commencerons l'étude des corps par celle des métalloïdes. A la suite de chaque corps simple, nous étudierons les combinaisons que ce corps forme avec tous les corps simples précédemment étudiés. Nous ne nous écarterons de cette règle que pour les nombreuses combinaisons que le carbone forme avec l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Nous rejetterons l'étude de ces combinaisons à la fin du cours, dans une partie séparée, à laquelle nous donnerons le nom de *Chimie organique*. Bien que la plupart de ces substances aient été extraites du règne organique, cette raison ne suffirait pas pour les séparer, dans un traité systématique, des autres combinaisons que forme le carbone; mais, dans un cours élémentaire, cette séparation est utile, parce que l'étude des nombreuses combinaisons organiques est complexe et difficile, et qu'il est bon que l'élève ne l'aborde qu'après s'être bien familiarisé avec les principaux faits de la chimie.

PREMIÈRE PARTIE

DES MÉTALLOÏDES

OXYGÈNE

Équivalent = 100.

§ 57. L'oxygène* est un gaz incolore, sans odeur ni saveur. Ce corps est très-répandu dans la nature, mais il ne s'y trouve pas pur et isolé. Mélangé avec le gaz azote, dans la proportion d'environ $\frac{1}{5}$ d'oxygène et $\frac{4}{5}$ d'azote, il constitue l'air atmosphérique. Il se combine avec presque tous les autres corps simples, et produit un très-grand nombre de corps composés.

Pour isoler l'oxygène de l'air atmosphérique, il faudrait absorber le gaz azote; c'est-à-dire combiner ce dernier gaz avec un corps qui n'eût pas d'action sur le gaz oxygène et qui formât avec le gaz azote un composé, solide ou liquide, facile à enlever. Or, nous ne connaissons, jusqu'à présent, aucun corps qui jouisse de ces propriétés; mais nous avons à notre disposition plusieurs corps composés renfermant de l'oxygène, et qui abandonnent facilement ce gaz en totalité ou en partie, quand on les soumet à une élévation convenable de température.

§ 58. L'oxyde rouge de mercure, composé de mercure et d'oxygène, abandonne son oxygène à la chaleur d'une lampe à alcool. On place la substance dans un tube de verre *ab* fermé à l'une de ses extrémités; à l'autre extrémité on engage, au moyen d'un bouchon, un tube de verre *cd*, que l'on appelle *tube de dégagement* ou *tube abducteur* et qui présente deux courbures, l'une en *c*, l'autre en *d*. L'extrémité recourbée de ce tube plonge dans une cuve V pleine d'eau. On chauffe le tube *ab*, dans la partie qui renferme l'oxyde, avec une lampe

* La découverte de l'oxygène ne remonte pas à plus de soixante-quinze ans. Elle est attribuée ordinairement à Priestley, qui l'annonça en 1774. A peu près vers la même époque, Schéele et Lavoisier, sans connaître les expériences du chimiste anglais, obtinrent ce corps par des procédés différents.

à alcool (fig. 121), ou par quelques charbons incandescents disposés dans un petit fourneau (fig. 122). L'air renfermé dans le tube se di-

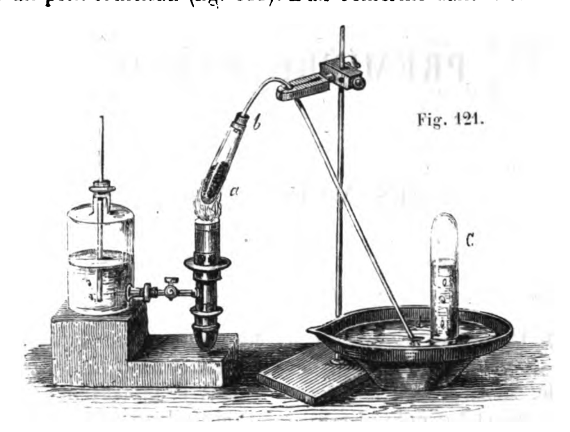


Fig. 121.

late par la chaleur, augmente de force élastique; une portion s'en échappe, sous forme de bulles, à travers l'eau de la cuve V. Bientôt l'oxyde, atteignant la température à laquelle il se décompose, se sépare en ses deux éléments : le mercure vient se condenser sous forme liquide dans la partie supérieure du tube, l'oxygène se dégage à l'état

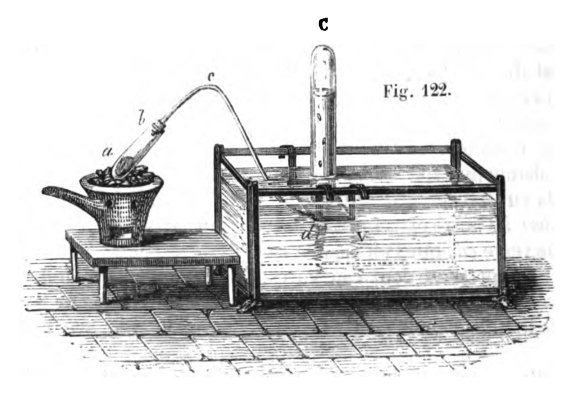


Fig. 122.

gazeux et traverse l'eau de la cuve. On ne recueille pas les premières portions du gaz, parce qu'elles sont mélangées avec l'air qui remplis-

sait primitivement les tubes. Au bout de quelques minutes cet air a été chassé par le gaz oxygène qui se dégage incessamment.

Pour recueillir ce gaz, on prend une cloche en verre C, on la remplit d'eau jusque par-dessus les bords, on applique le plat de la main sur l'ouverture de la cloche, et on la retourne dans l'eau de la cuve. La cloche reste ainsi complétement remplie d'eau, même après que la main a été retirée, par l'effet de la pression atmosphérique qui s'exerce à la surface de l'eau de la cuve. On place la cloche au-dessus du tube de dégagement, sur une petite planchette trouée qui se trouve disposée dans la cuve; si la cuve à eau est remplacée par une terrine, comme dans la figure 121, on place la cloche sur une capsule (fig. 123) percée d'une ouverture centrale *a* et d'une ouverture latérale *u* qui laisse passer le tube *cd*.

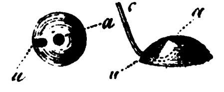


Fig. 123.

Les bulles de gaz oxygène, en vertu de leur plus faible pesanteur spécifique, s'élèvent dans l'eau et vont se rendre dans la partie supérieure de la cloche.

Lorsque la cuve sur laquelle on reçoit le gaz est assez profonde, on remplit d'eau les cloches, en les plongeant simplement dans la cuve, l'extrémité fermée étant tournée vers le bas. L'air s'échappe à travers l'eau, et celle-ci remplit la cloche. Il suffit alors de retourner la cloche, de la soulever et de la placer sur la planchette. C'est le procédé le plus commode, quand on se sert de cloches de très-grand diamètre.

§ 59. L'oxyde de mercure est une substance d'un prix trop élevé pour qu'on puisse l'employer quand on veut se procurer une quantité un peu considérable de gaz oxygène. Mais on trouve dans la nature un autre oxyde, le peroxyde de manganèse, qui, soumis à une haute température, abandonne une portion de son oxygène, et se change en un autre oxyde de manganèse, moins riche en oxygène que le peroxyde. La décomposition du peroxyde de manganèse demande une température plus élevée que celle de l'oxyde de mercure; elle ne

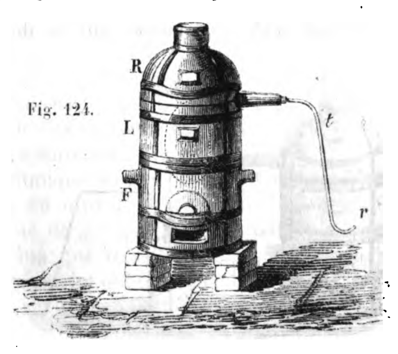


Fig. 124.

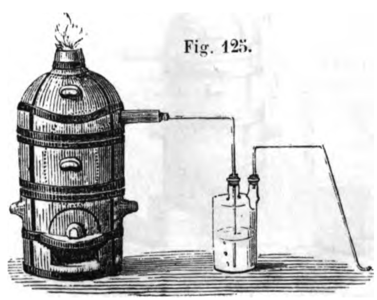
peut plus être opérée dans des vases en verre, car ils ne résisteraient pas à la chaleur. Le peroxyde de manganèse, réduit en poudre, est placé dans une cornue en grès que l'on dispose dans un fourneau en terre F (fig. 124), muni de son *laboratoire* L, et que l'on recouvre ensuite de son *réverbère* R. Au col de cette cornue, on adapte, au moyen d'un bouchon, le tube abducteur *tr*, dont l'extrémité recourbée *r* plonge dans la cuve à eau. On place sur la grille du fourneau quelques charbons allumés, puis on remplit entièrement le fourneau de charbon noir; le feu se propage dans la masse du combustible, mais lentement, condition indispensable sans laquelle on risque de faire fêler la cornue. Le peroxyde de manganèse ne commence à se décomposer qu'à une chaleur rouge intense. On laisse perdre les premières portions de gaz, parce qu'elles renferment l'air atmosphérique qui se trouvait dans la cornue. La décomposition est achevée lorsque le dégagement du gaz s'arrête, bien que le feu soit très-vif dans le fourneau.

100 grammes de peroxyde de manganèse renferment

63,36 manganèse,
36,64 oxygène.

Dans cette décomposition par la chaleur seule, il se dégage 12^{gr},22 d'oxygène, et il reste dans la cornue 87^{gr},78 d'un oxyde brun de manganèse renfermant 63,36 manganèse, et 24,42 oxygène.

Le peroxyde de manganèse est une substance minérale que l'on trouve en filons dans les terrains anciens. Cette substance est souvent mélangée avec des parcelles de la roche qui forme les parois du filon. Elle renferme presque toujours en mélange un peu de carbonate de chaux (pierre calcaire, pierre à chaux). Ce carbonate de chaux se change, pendant la calcination, en chaux caustique, et le gaz acide carbonique qui se dégage se mêle avec le gaz oxygène, dont il altère la pureté. Mais il est facile de priver l'oxygène de cet acide carbonique. Il suffit de dissoudre dans l'eau de la cuve une petite quantité de potasse caustique, qui absorbe l'acide carbonique. On peut également recueillir immédiatement sur la cuve le gaz oxygène débarrassé de son acide carbonique, en faisant traverser au gaz, au


Fig. 125.

sortir de la cornue en grès, un flacon à deux tubulures renfermant une dissolution de potasse caustique. Ce flacon est appelé *flacon laveur*. L'appareil est alors disposé comme le représente la figure 125.

§ 60. Lorsqu'on a besoin de recueillir un grand volume de gaz, on ne peut plus se servir de cloches de verre, et l'on emploie des vases particuliers que l'on appelle *gazomètres*. La figure 126 représente un de ces appareils. Il se compose d'un vase en cuivre cylindrique A, surmonté d'une cuvette C, supportée, au-dessus du premier vase, par cinq colonnes en cuivre. Deux de ces colonnes *a* et *b* sont creuses et munies de robinets. Le tube *a* débouche dans le vase A, immédiatement à la paroi supérieure. Le tube *b* descend, au contraire, jusque tout près du fond. En *c* se trouve une petite tubulure à robinet, et en *d* un bout de tube recourbé, plus large, et que l'on peut boucher hermétiquement avec un bouchon, ou au moyen d'une virole à cuir *k*.

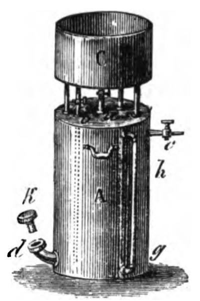


Fig. 126.

On commence par remplir d'eau cet appareil. A cet effet, le robinet *c* étant fermé, et la tubulure *d* bouchée, on ouvre les robinets *a* et *b*, et l'on verse de l'eau dans la cuvette C. L'eau se rend dans le vase A par le long tube *b*, et l'air du vase s'échappe par le tube *a*; on verse de l'eau dans la cuvette C, jusqu'à ce que le vase A soit entièrement plein. On ferme alors les deux robinets *a* et *b*.

Pour remplir le gazomètre de gaz oxygène, on débouche la tubulure *d*, l'eau ne peut pas s'écouler parce que la pression de l'atmosphère s'y oppose. On introduit dans cette tubulure le tube de dégagement, de manière que celui-ci pénètre dans l'intérieur du vase. A mesure que le gaz se dégage, il se rend dans la partie supérieure du vase A, et l'eau déplacée s'écoule par la tubulure *d*.

Le gazomètre doit être placé de manière que cette eau puisse s'écouler naturellement ou se rendre dans une cuve placée dessous.

Le tube de verre *gh* qui communique en bas et en haut avec le cylindre A, sert comme indicateur du niveau de l'eau dans le vase A, et permet de juger de la quantité de gaz qui a été introduite dans l'appareil. Quand il ne reste plus que très-peu d'eau dans le cylindre, on enlève le tube de dégagement et l'on ferme la tubulure *d*. On peut, ensuite, conserver le gaz dans l'appareil aussi longtemps que l'on veut.

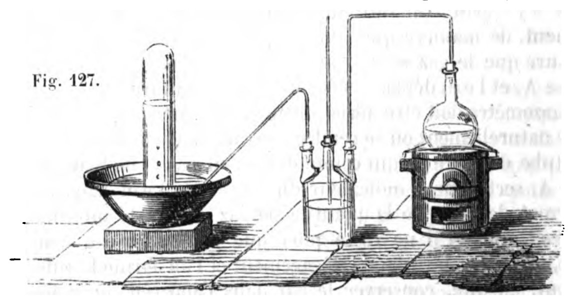
Si l'on ouvre le robinet *b* tout seul, il entre une portion de l'eau

contenue dans la cuvette supérieure, jusqu'à ce que le gaz, comprimé dans un plus petit espace, ait acquis une force élastique égale à la pression de l'atmosphère, qui s'exerce sur le niveau de l'eau dans cette cuvette, augmentée de la pression produite par la colonne d'eau comprise entre le niveau de l'eau, dans la cuvette, et le niveau de l'eau dans le vase A.

Si l'on veut ob enir une cloche pleine de gaz oxygène, il suffit de remplir cette cloche d'eau, de la renverser sur cette cuvette C, et de placer son ouverture au-dessus du tube *a*. Si l'on ouvre alors, à la fois, les robinets *a* et *b*, le gaz s'échappera sous forme de bulles par le tube *a*, et se rendra dans la cloche; il sera remplacé dans le cylindre A par l'eau qui entre par le tube *b*.

§ 61. Nous avons vu le peroxyde de manganèse perdre par la calcination une portion de son oxygène. Le même corps abandonne une portion plus grande de ce gaz lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique est un des acides les plus énergiques que nous connaissions. Le peroxyde de manganèse se comporte comme un corps indifférent avec les acides. Mais il existe un autre oxyde de manganèse, le protoxyde, composé de 77,57 manganèse et de 22,43 oxygène, qui est une base puissante, et qui a une grande affinité pour l'acide sulfurique. Il résulte de cette affinité que, si l'on chauffe le peroxyde de manganèse en poudre avec de l'acide sulfurique concentré, le peroxyde perd la moitié de son oxygène et se trouve ramené à l'état de protoxyde, lequel se combine avec l'acide sulfurique pour former le sulfate de protoxyde de manganèse.

L'appareil que l'on emploie pour cette expérience se compose d'un ballon en verre (fig. 127), dans lequel on place le peroxyde de


Fig. 127.

manganèse bien pulvérisé et l'acide sulfurique concentré. On adapte au col de ce ballon, au moyen d'un bouchon de liége, un tube ab-

ducteur qui conduit le gaz sous une cloche placée sur la cuve à eau, ou sur une terrine pleine d'eau. Il suffit de chauffer le ballon avec quelques charbons incandescents, ou une lampe à alcool. Lorsqu'on veut obtenir du gaz oxygène bien pur, il faut se rappeler que le peroxyde de manganèse naturel renferme presque toujours un peu de carbonate de chaux. Ce carbonate, au contact de l'acide sulfurique, se change en sulfate de chaux qui reste dans la cornue, et en acide carbonique qui se dégage à l'état gazeux, et se mêle avec le gaz oxygène. Mais on se débarrasse facilement de cet acide carbonique, en faisant passer le gaz par un flacon laveur renfermant une dissolution de potasse. L'appareil est alors disposé comme le montre la figure 127.

§ 62. On emploie encore dans les laboratoires, pour se procurer le gaz oxygène pur et en grande quantité, un procédé différent de ceux que nous avons indiqués, et qui se recommande par sa facile exécution. On trouve dans le commerce un sel, le chlorate de potasse, composé d'acide chlorique et de protoxyde de potassium ou potasse. L'acide chlorique est un composé de chlore et d'oxygène. Le chlorate de potasse est peu stable, il se décompose facilement par la chaleur ; tout l'oxygène qui y est renfermé se dégage, et il reste un composé de chlore et de potassium, le chlorure de potassium.

100 grammes de chlorate de potasse renferment

61,51 acide chlorique.........	28,88 chlore 32,63 oxygène
38,49 protoxyde de potassium..	6,53 oxygène 31,96 potassium

Ainsi il se dégage 39,16 d'oxygène, et il reste

28,88 chlore................ 31,96 potassium.............	60,84 chlorure de potassium

La formule que nous donnons au chlorate de potasse est $KO.ClO^5$, celle du chlorure de potassium est KCl ; nous pourrions donc exprimer la décomposition qui a eu lieu dans l'expérience présente, en posant cette équivalence :

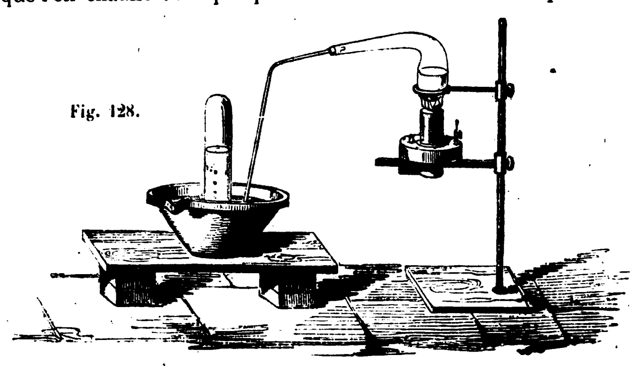
$$KO.ClO^5 = KCl + O^5 + O,$$

ou, comme on le fait plus ordinairement :

$$KO.ClO^5 = KCl + 6O.$$

Lorsqu'on ne veut obtenir qu'une petite quantité d'oxygène, on

place le chlorate de potasse dans une petite cornue de verre (fig. 128), que l'on chauffe avec quelques charbons ou avec une lampe à alcool.


Fig. 128.

Le chlorate de potasse fond d'abord, et bientôt on voit se dégager des bulles qui annoncent sa décomposition. A mesure que cette décomposition avance, la matière perd sa fluidité; elle devient de plus en plus pâteuse, et le dégagement de gaz oxygène ne continue que si l'on élève davantage la température. Vers la fin de l'opération, il faut prendre quelques précautions pour que le fond de la cornue, qui est principalement exposé à l'action de la chaleur et qui est souvent à nu parce que la matière pâteuse s'en est détachée en se boursouflant, n'atteigne pas la température à laquelle le verre se ramollit; il se ferait alors une soufflure, et l'opération serait perdue.

Le chlorate de potasse se trouve maintenant à bas prix dans le commerce, et on peut l'employer pour préparer le gaz oxygène, même quand on a besoin d'une grande quantité de ce gaz. Seulement, dans ce cas, il est bon de mélanger le chlorate de potasse avec environ son poids de peroxyde de manganèse, ou d'oxyde de cuivre, car sa décomposition en devient beaucoup plus facile; il est bon aussi d'employer des cornues en verre peu fusible, ou de recouvrir la cornue de verre ordinaire d'un lut argileux * qui lui permette de résister plus facilement à la chaleur.

§ 63. Après avoir décrit en détail les procédés que l'on emploie pour se procurer le gaz oxygène, nous allons indiquer ses principales propriétés.

* Ce lut est formé de 1 partie d'argile de potier, délayée dans un peu d'eau, et de 2 à 3 parties de sable. On y ajoute souvent un peu de foin haché ou de crottin de cheval, qui rend ce lut plus facile à appliquer sur le verre.

Le gaz oxygène ne se distingue pas, par son aspect, de l'air atmosphérique. Sa densité est plus grande que celle de l'air. La densité de l'air étant représentée par 1,00000, celle de l'oxygène est de 1,10563. Un litre d'air atmosphérique pèse à Paris $1^{gr},2932$, à la température de zéro degré, et sous une pression équivalente à celle d'une colonne de mercure de 76 centimètres. Un litre de gaz oxygène pèse, dans les mêmes circonstances, $1^{gr},4298$.

Comme les gaz se dilatent considérablement par une élévation de température, ou sous une diminution de pression, il est tout à fait nécessaire, quand on veut avoir le rapport des densités de deux gaz, de prendre le rapport des poids que présentent des volumes égaux de ces deux gaz, quand ils ont la même température et la même force élastique. On est convenu de considérer toujours les gaz, tels qu'ils sont à la température 0°, c'est-à-dire à la température de la glace fondante, et avec la force élastique que leur donne la pression exercée par une colonne de mercure de 76 centimètres de hauteur. C'est ce que nous appellerons dorénavant les *circonstances normales de température et de pression.*

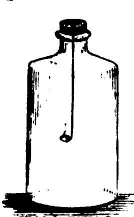
Si tous les gaz présentaient des variations iden iques de volume pour des changements égaux de température et de pression, il est clair que les rapports entre les poids de volumes égaux de ces gaz, à des températures et à des pressions égales, seraient constamment les mêmes, quelles que soient les valeurs absolues de ces températures et de ces pressions. On pourrait donc appeler *densité d'un gaz* le rapport entre le poids d'un certain volume de ce gaz et le poids du même volume d'air atmosphérique, les deux gaz étant à la même température et sous la même pression, la température et la pression étant d'ailleurs quelconques. Mais l'expérience a montré que cette identité de variation n'existe rigoureusement pour aucun gaz. Elle est très-approchée pour quelques-uns, par exemple pour l'oxygène, l'hydrogène, l'azote...; pour d'autres, elle est loin d'être exacte, et elle ne peut être admise approximativement que lorsqu'ils sont à des températures beaucoup plus élevées que la température atmosphérique. Il sera donc nécessaire d'indiquer, pour ces derniers gaz, les températures et les pressions sous lesquelles on a comparé leurs poids à celui d'un volume égal d'air atmosphérique.

Le gaz oxygène se dissout en très-petite quantité dans l'eau. L'eau en dissout environ $\frac{46}{1000}$ de son volume à la température ordinaire; en d'autres termes, un litre d'eau dissout 46 centimètres cubes de gaz oxygène, ou un kilogramme d'eau dissout $64^{milligr},4$ d'oxygène.

§ 63 *bis*. L'oxygène qui a été soumis pendant un certain temps à l'influence d'un grand nombre d'étincelles électriques acquiert des affinités plus énergiques que celles qu'il présente dans son état ordinaire. Il attaque alors directement à froid le mercure et l'argent, qui, dans ces circonstances, sont sans action sur l'oxygène ordinaire; et il décompose facilement les iodures alcalins en mettant l'iode en liberté. L'oxygène acquiert, par cette électrisation, une odeur phosphoreuse particulière. On a cru d'abord que ces propriétés nouvelles tenaient à la production d'un nouveau gaz, auquel on avait donné le nom d'*ozone*.

§ 64. Une allumette enflammée continue à brûler dans l'air atmosphérique. Si on la souffle, la partie charbonneuse reste incandescente pendant quelques instants, mais la flamme ne reparait pas spontanément. Si l'on plonge, au contraire, l'allumette, présentant encore quelques points en ignition, dans une cloche pleine de gaz oxygène, elle s'enflamme instantanément et brûle avec une grande vivacité. Cette propriété est caractéristique pour le gaz oxygène; on l'utilise continuellement dans les laboratoires pour reconnaître ce gaz; n us verrons cependant qu'un autre gaz, le protoxyde d'azote, la possède également.

La combustion des corps est beaucoup plus vive dans l'oxygène que dans l'air atmosphérique. Ainsi un charbon incandescent, isolé, s'éteint promptement dans l'air. Si l'on place ce même charbon dans une petite capsule en porcelaine, fixée elle-même à l'extrémité d'un fil de fer qui traverse un bouchon de liége, comme le représente la figure 129, et qu'on plonge la capsule avec le charbon incandescen dans un flacon à large ouverture, de deux à trois litres de capacité, rempli de gaz oxygène, la combustion du charbon devient extrêmement active, produit une lumière très-vive, et le charbon se consume rapidement.


Fig. 129.

La combustion du soufre et du phosphore est aussi beaucoup plus vive dans l'oxygène que dans l'air. On remplace, dans l'expérience précédente, le fragment de charbon par un petit morceau de soufre ou de phosphore que l'on enflamme au moment de le plonger dans le flacon rempli d'oxygène. Le phosphore produit une lumière tellement vive, que l'œil ne peut en supporter l'éclat.

Un fil de fer chauffé au rouge cesse promptement d'être incandescent dans l'air; mais, si on le plonge incandescent dans un flacon plein de gaz oxygène, il brûle en répandant la plus vive clarté, et

en projetant des étincelles. On dispose l'expérience de la manière suivante : on remplit de gaz oxygène, sur la cuve à eau, un flacon à large ouverture, de deux à trois litres de capacité. Au lieu d'un fil de fer, on prend une petite lame mince d'acier, telle que celle que l'on emploie pour les ressorts des montres, et qui présente plus de surface que le fil de fer. On recuit cette lame; puis, après l'avoir décapée au moyen d'un papier à l'émeri, on la contourne en hélice. Sa partie supérieure est fixée dans un bouchon de liége qui peut recouvrir l'ouverture du flacon (fig. 130); à la partie inférieure de la petite lame, on attache un morceau d'amadou que l'on allume au moment de plonger la lame dans le flacon. La combustion de l'amadou devient très-vive et détermine l'incandescence de la lame d'acier à l'endroit du contact. Le fer prend feu à son tour, et brûle successivement jusqu'à l'extrémité voisine du bouchon, en projetant une vive clarté et lançant des globules fondus d'oxyde de fer. Il est bon de laisser au fond du flacon une petite couche d'eau, car les globules d'oxyde incandescents, tombant immédiatement sur le fond du flacon, le feraient casser infailliblement.


Fig. 130.

Ces expériences démontrent que la combustion est beaucoup plus vive dans l'oxygène que dans l'air atmosphérique. Nous verrons bientôt, lorsque nous nous occuperons de l'azote, que la combustion n'a lieu, dans l'air atmosphérique, qu'en vertu du gaz oxygène qu'il renferme; l'oxygène est donc le véritable agent de la combustion ordinaire, l'*agent comburant*.

§ 65. La combustion des corps dans l'oxygène pur produit aussi une plus grande élévation de température dans l'endroit de la combustion.

La combustion est plus énergique dans un courant d'air rapide que dans l'air calme; parce qu'alors, dans le même temps, une plus grande quantité d'oxygène vient au contact du combustible. Si l'on présente à la tuyère d'un soufflet de forge un barreau de fer chauffé préalablement au blanc, le fer brûle en lançant des étincelles comme dans l'oxygène. Nos soufflets ordinaires et les machines soufflantes de nos usines métallurgiques sont fondés sur ce principe.

Au moyen d'une lampe à alcool brûlant librement à l'air, on ne produit pas une température assez élevée pour fondre un fil de platine. La combustion devient plus active quand on projette au milieu de la flamme un courant d'air rapide, qui produit une combustion plus complète dans un espace plus petit. On emploie pour

cela un appareil appelé *chalumeau* (fig. 131), et qui consiste en un tube recourbé à angle droit et conique à son intérieur. La petite ouverture *b* est placée dans la flamme. L'opérateur souffle dans l'intérieur par l'ouverture plus large *a*. L'air qu'il projette dans le chalumeau ne doit pas avoir passé par la poitrine, il serait trop vicié et n'activerait pas suffisamment la combustion. Par un artifice très-simple, et dont on se rend facilement maître avec un peu de pratique, on aspire l'air par le nez, et on le souffle immédiatement dans le chalumeau par le jeu des muscles de la joue. On peut ainsi, avec un peu d'habitude, entretenir un jet continu d'air dans le chalumeau pendant dix minutes. Le chalumeau se compose ordinairement de plusieurs pièces qui peuvent se séparer. Un tube conique *ab* (fig. 132) dont la tubulure *a* est destinée à être mise dans la bouche, ou seulement contre les lèvres. L'extrémité *b*, plus étroite, est engagée dans un réservoir cylindrique *cd* qui sert à la fois comme réservoir à air et comme récipient de l'humidité envoyée par le souffle. Ce cylindre porte souvent sur son fond *d* une petite ouverture fermée avec un bouchon, pour faire sortir l'eau, quand on s'est servi de l'instrument. Sur l'un des côtés de ce cylindre, se trouve le petit ajutage *f*, dans lequel s'engage à frottement le tube porte-vent *g*. On monte ordinairement, à l'extrémité de ce tube, des petits ajutages en platine *h* percés d'un trou plus ou moins grand, suivant la nature du courant d'air que l'on veut produire.

Fig. 131.

Fig. 132.

Quand on alimente ainsi une lampe à alcool avec un courant d'air projeté par un chalumeau (fig. 133), on obtient à l'extrémité du dard une température assez élevée pour fondre un fil de platine de très-petit diamètre; mais, si l'on remplace le courant d'air par un courant de gaz oxygène, on obtient une température assez élevée pour fondre un fil de platine de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre. L'expérience se fait très-facilement au moyen du gazomètre décrit (§ 60). La tubu-

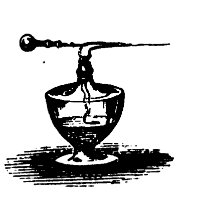


Fig. 133.

lure latérale *c* munie d'un robinet est destinée à cet emploi. On adapte à son extrémité un ajutage à petite ouverture, que l'on place dans l'intérieur de la flamme de la lampe à alcool, et on ouvre les robinets.

Lorsqu'on n'a pas de gazomètre à sa disposition, on peut faire l'expérience avec une vessie remplie de gaz oxygène. A cet effet, on met une vessie tremper dans l'eau pour la rendre très-flexible, et on l'attache par le col sur la petite pièce métallique *r* à robinet. Pour la remplir de gaz oxygène, on la comprime afin d en chasser l'air : puis on visse la pièce *r* (fig. 134) sur une monture en cuivre portant un robinet *s*. Cette monture est disposée à la partie supérieure d'une cloche en verre C, qui est placée sur la cuve à eau, et que l'on a préalablement remplie de gaz oxygène. On ouvre les robinets et on enfonce la cloche dans l'eau de la cuve. L'oxygène renfermé dans la cloche est nécessairement chassé par l eau et monté dans la vessie. Si celle-ci n'est pas assez pleine, on ferme de nouveau les robinets, on remplit la cloche de gaz oxygène, et on fait passer cette nouvelle quantité de gaz dans la vessie. On dévisse alors la pièce *r*, on y ajoute une tubulure *t* (fig. 135) que l'on introduit dans la flamme, et on détermine le jet d'oxygène en pressant la vessie sous le bras.

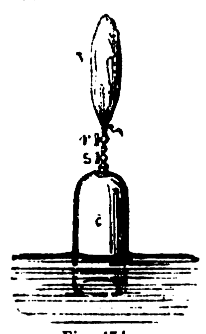


Fig. 134.



Fig. 135.

§ 66. L'oxygène est aussi l'élément essentiel de la respiration des animaux. Un animal périt en quelques instants si on le place dans un air préalablement privé de son oxygène.

HYDROGÈNE

Équivalent = 12,50.

§ 67. L'hydrogène* est un gaz qui, comme son nom le rappelle (ὕδωρ, eau; γεννάω, j'engendre), entre dans la constitution de l'eau.

L'eau est un composé d'oxygène et d'hydrogène. C'est l'eau que l'on emploie toujours dans les laboratoires pour extraire le gaz hydrogène. Nous avons obtenu l'oxygène en décomposant par la chaleur seule soit l'oxyde de mercure, soit le peroxyde de manganèse ou le chlorate de potasse. Un procédé analogue ne réussit pas pour l'hydrogène. L'eau ne peut pas être décomposée par la chaleur seule; mais on peut séparer l'hydrogène de l'eau, en traitant ce liquide par des substances qui s'emparent de son oxygène. Plusieurs métaux produisent cette décomposition. Quelques-uns, tels que le potassium et le sodium, l'opèrent même à froid; d'autres, comme le fer, le zinc, ont besoin d'être élevés à une haute température.

Si, dans une cloche pleine d'eau, on introduit un fragment de potassium ou de sodium, on voit ces corps monter vers le sommet de la cloche, en vertu de leur faible pesanteur spécifique, et une infinité de petites bulles se dégagent à leur surface. Ces bulles sont formées par du gaz hydrogène qui vient se rendre dans la partie supérieure de la cloche. Le métal disparaît rapidement en se combinant avec l'oxygène de l'eau; il forme un oxyde qui se dissout et que l'on retrouve en évaporant l'eau de la cloche dans une capsule. Pour faire cette expérience commodément, on remplit une cloche de mercure sur la cuve à mercure. On fait passer un peu d'eau à la partie supérieure de la cloche, puis on introduit le fragment de potassium enveloppé dans du papier joseph pour empêcher sa combinaison avec le mercure; le potassium s'élève rapidement, à travers le mercure, jusque dans l'eau de la cloche.

§ 68. Pour décomposer l'eau au moyen du fer, on dispose un tube de porcelaine *ab* dans un fourneau long qu'on appelle *fourneau à réverbère* (fig. 136). On place dans ce tube plusieurs petits faisceaux de fils de fer fins. A l'un des bouts *a* du tube, on adapte, au moyen d'un bouchon et d'un tube recourbé, un petit ballon rempli d'eau, et, à l'autre extrémité *b*, un tube abducteur *cd*, qui conduit le gaz sous une cloche placée sur la cuve à eau. On chauffe le tube de por-

* Le gaz hydrogène a été obtenu vers la fin du XVIIe siècle; mais c'est seulement en 1766 que Cavendish, célèbre physicien anglais, fit connaître ses principales propriétés.

celaine lentement, afin d'éviter qu'il ne casse par une élévation trop brusque de la température, et on le porte la chaleur rouge.

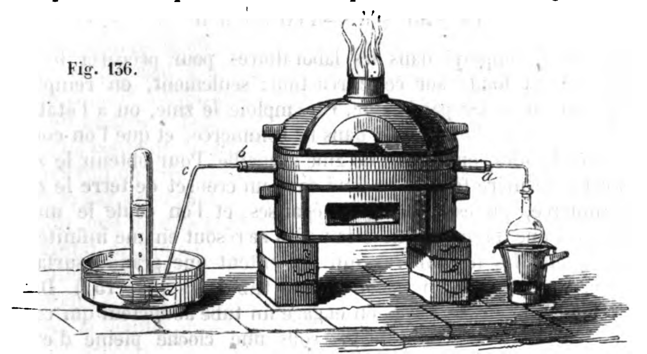


Fig. 136.

On chauffe ensuite à l'ébullition l eau renfermée dans le ballon. La vapeur passe sur le fer incandescent, qui lui enlève son oxygène, et l'hydrogène devenu libre se rend dans la cloche.

§ 69. Le fer seul ne décompose pas l'eau à froid; il faut qu'il soit porté à la chaleur rouge. Il n'en est pas de même quand on ajoute à l'eau un acide très-puissant, comme l'acide sulfurique : la décomposition de l'eau par le fer se fait alors à la température ordinaire. La cause qui opère ici cette décomposition est analogue à celle en vertu de laquelle a lieu à froid la décomposition du peroxyde de manganèse par l'acide sulfurique concentré (§ 61). L'expérience a montré que *lorsque plusieurs corps sont en présence, et que, par l'échange de leurs éléments, il peut se former de nouveaux composés ayant entre eux une grande affinité, ou jouissant, dans les circonstances où ils se produisent, d'une grande stabilité, soit à l'état isolé, soit à l'état de combinaison, ces nouveaux composés se forment presque toujours.* Nous aurons occasion, par la suite, de citer un grand nombre d'exemples à l'appui de cette proposition. Dans l'expérience qui nous occupe, une circonstance de cette nature se présente. La première combinaison du fer avec l'oxygène, le protoxyde de fer, est une base puissante, ayant une grande affinité pour l'acide sulfurique. Le fer seul ne peut pas décomposer l'eau à froid; mais, en présence de l'acide sulfurique, son affinité pour l'oxygène est exaltée, à cause de l'affinité de l'acide pour le protoxyde : l'eau est alors décomposée, et l'oxyde de fer qui en résulte se combine avec l'acide sulfurique pour former un sel, le *sulfate de protoxyde de fer*.

La formule que nous donnons à l'acide sulfurique est SO^3; celle

de l'eau est HO, comme nous le verrons bientôt. La réaction peut donc être exprimée par l'équivalence suivante :

$$Fe + SO^3 + HO = FeO.SO^3 + H.$$

Le procédé employé dans les laboratoires pour préparer le gaz hydrogène est fondé sur cette réaction; seulement, on remplace ordinairement le fer par le zinc. On emploie le zinc, ou à l'état de métal laminé que l'on trouve dans le commerce, et que l'on coupe en petites bandes, ou à l'état de zinc grenaillé. Pour obtenir le zinc sous cette dernière forme, on fond dans un creuset de terre le zinc du commerce, qui est en plaques épaisses, et l'on coule le métal fondu dans une terrine pleine d'eau où il se résout en une infinité de petites grenailles irrégulières qui présentent une grande surface. On place le zinc dans un flacon à deux tubulures (fig. 137). Dans l'une, on engage un tube abducteur qui conduit le gaz sous une cloche pleine d'eau; dans l'autre, on adapte un tube surmonté d'un entonnoir, et qui plonge jusque près du fond du flacon. On verse d'abord de l'eau par ce tube, de manière à remplir le flacon jusqu'à moitié environ, puis on ajoute, par le même tube, de petites quantités d'acide sulfurique. La réaction commence aussitôt que l'acide arrive en contact avec le zinc; il y a élévation de température, et le gaz hydrogène se dégage en abondance. Lorsque le dégagement du gaz se ralentit, on verse une nouvelle quantité d'acide sulfurique par l'entonnoir. Le sulfate de protoxyde de zinc formé reste en dissolution dans la liqueur; on peut l'obtenir en soumettant celle-ci à l'évaporation. Lorsqu'un appareil a servi à produire de grandes quantités de gaz hydrogène, il arrive souvent que la liqueur, en refroidissant, abandonne une quantité considérable de ce sulfate à l'état cristallisé.

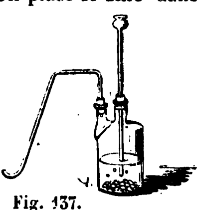


Fig. 137.

§ 70. Le gaz hydrogène est incolore; il est aussi sans odeur quand il est parfaitement pur. Celui que l'on prépare par le procédé qui vient d'être indiqué a toujours une odeur nauséabonde désagréable; mais cette odeur provient d'une très-petite quantité de substances étrangères mêlées au gaz et dont nous apprendrons bientôt à le débarrasser.

Le gaz hydrogène n'a pu être liquéfié jusqu'à présent sous aucune pression, aidée des plus basses températures que l'on ait produites. C'est le gaz le plus léger que l'on connaisse : sa densité est 0,0692, celle de l'air étant représentée par 1,0000. Un litre de ce gaz pèse, dans les circonstances normales de température et de pression,

0gr,0896. Le gaz hydrogène est donc environ 14 fois $\frac{1}{2}$ plus léger que l'air ; son emploi dans les aérostats est fondé sur cette propriété.

Un ballon de baudruche de 2 à 3 décimètres de diamètre, gonflé avec du gaz hydrogène, peut s'élever dans les airs.

Un volume de 60 mètres cubes de gaz hydrogène pur pèse $5^k,38$; un volume égal d'air atmosphérique pèse, dans les mêmes circonstances, $77^k,59$. Si donc l'enveloppe en taffetas gommé d'un ballon de 60 mètres cubes de capacité pèse, avec sa nacelle et les objets qu'elle contient, moins de $72^k,21$, le ballon s'élèvera dans l'air. Aujourd'hui on remplace généralement l'hydrogène pour les aérostats par le gaz provenant de la distillation de la houille. Ce dernier gaz ayant une densité beaucoup plus grande que l'hydrogène, exige un aérostat de dimensions plus considérables ; mais il revient à bien meilleur marché, et on le trouve tout préparé dans la plupart des grandes villes. On obtient un gaz beaucoup plus léger, quand on remplace la houille grasse, qui sert ordinairement à la fabrication du gaz de l'éclairage, par une houille anthraciteuse.

Des bulles de savon gonflées avec du gaz hydrogène s'élèvent dans l'air et prennent feu à l'approche d'une bougie allumée. Pour obtenir ces bulles, on remplit de gaz hydrogène une vessie à robinet, on adapte à la monture de cette vessie un tube de petit diamètre, on plonge l'extrémité de ce tube dans de l'eau de savon, on la retire avec la goutte liquide qui y reste adhérente, on comprime légèrement la vessie, après avoir ouvert le robinet, et l'on obtient des bulles de savon qui se détachent d'elles-mêmes lorsqu'elles sont suffisamment grosses.

§ 71. Le gaz hydrogène est éminemment combustible ; il brûle au contact de l'air avec une flamme très-peu brillante. Si l'on approche au-dessus de cette flamme un corps froid, il s'y dépose de l'eau qui est le produit de la combustion. Cette expérience se fait, soit en approchant une allumette enflammée de l'ouverture d'une cloche remplie de gaz hydrogène, soit en ajustant un tube recourbé et effilé à la tubulure d'un flacon d'où se dégage de l'hydrogène (fig. 138). On laisse le gaz se dégager pendant quelque temps, afin d'être sûr qu'il ne reste plus sensiblement d'air atmosphérique dans le flacon, puis on approche une allumette enflammée du tube effilé : le gaz hydrogène prend feu et continue à brûler avec une flamme peu brillante. Cet appareil est appelé *lampe philosophique*.

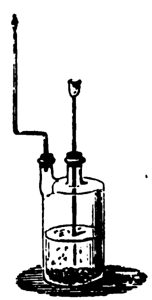


Fig. 138.

Un mélange d'hydrogène et d'air est explosif. L'explosion est la plus vive possible pour un mélange formé de 2 volumes d'hydrogène et de 5 volumes d'air. Il ne faut pas perdre de vue cette facile explosion d'un mélange d'hydrogène et d'air atmosphérique, quand on fait l'expérience de la lampe philosophique. Si l'on n'attend pas que l'air soit complétement expulsé du flacon par l'hydrogène, au moment où l'on allume le gaz, le feu se propage jusqu'au mélange explosif renfermé dans le flacon; l'explosion fait voler le flacon en éclats, et l'opérateur court le risque d'être grièvement blessé.

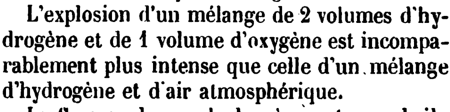


Fig. 139.

L'explosion d'un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène est incomparablement plus intense que celle d'un mélange d'hydrogène et d'air atmosphérique.

La flamme du gaz hydrogène est peu brillante, mais elle produit beaucoup de chaleur. La chaleur devient surtout extrêmement intense, quand on alimente la combustion avec du gaz oxygène. L'expérience se fait facilement au moyen du gazomètre (fig. 139) : il suffit de placer la tubulure dans la flamme du gaz hydrogène; cette flamme devient alors beaucoup plus petite, parce que la combustion du gaz a lieu dans un espace plus restreint. On augmente et l'on diminue à volonté le courant d'oxygène en ouvrant plus ou moins le robinet. C'est lorsque la flamme a les plus petites dimensions possible que la proportion d'oxygène est la plus convenable. La flamme du gaz hydrogène, alimentée par de l'oxygène, produit la plus haute température que l'on ait encore obtenue par la combustion; elle détermine la fusion de corps qui, tels que la chaux, ne subissent pas la moindre altération à la température la plus élevée que nous puissions produire dans nos fourneaux.

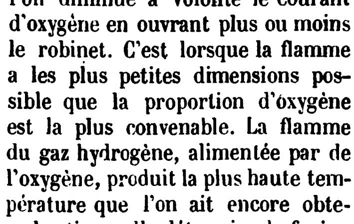


Fig. 140.

On a imaginé divers appareils pour produire cette combustion de l'hydrogène par l'oxygène. Le chalumeau de Newmann consiste en un réservoir en forte tôle B (fig. 140), cerclé en fer, sur lequel est montée une pompe foulante P qui sert à introduire dans le réservoir, sous

une très-forte pression, le mélange explosif (2 volumes hydrogène et 1 volume oxygène). Cette pompe aspire, par la tubulure *t*, le mélange gazeux qui se trouve renfermé dans une cloche à robinet placée sur la cuve à eau, ou mieux dans un gazomètre semblable à celui de la fig. 139. A cet effet, on commence par faire le vide dans le réservoir, opération qui peut s'exécuter avec la même pompe, en changeant seulement le jeu des soupapes. Quand le vide est produit, on fait agir la pompe comme pompe foulante, et l'on refoule le mélange gazeux dans le réservoir. Cette boîte porte un chalumeau *s* à robinet, terminé par une ouverture très-fine à l'extrémité de laquelle on enflamme le mélange Afin d'empêcher le feu de se propager jusque dans l'intérieur du réservoir, ce qui occasionnerait une explosion terrible, on fait précéder le chalumeau par un tube T en laiton, d'un plus grand diamètre, dans lequel sont entassées un grand nombre de rondelles de toiles métalliques superposées, lesquelles refroidissent les gaz et empêchent la combustion de se propager jusque dans le réservoir. Malgré cette précaution, des appareils analogues à celui que nous venons de décrire ont éclaté et ont occasionné de graves accidents.

On préfère, maintenant, conserver les gaz séparés, et ne les mélanger qu'à une petite distance de l'orifice du chalumeau; on se met ainsi à l'abri de tout danger d'explosion. A cet effet, on se sert de deux gazomètres, l'un rempli de gaz hydrogène, et l'autre de gaz oxygène. Deux tubes *r*, *s*, adaptés aux tubulures *c* de ces gazomètres, amènent les deux gaz dans un seul tube en laiton L (fig. 141), renfermant un grand nombre de rondelles de toiles métalliques superposées, et sur lequel on visse un bec de chalumeau terminé par un ajutage en platine. On ouvre les robinets *b* des deux gazomètres, de façon qu'il entre dans le gazomètre à gaz hydrogène deux fois plus d'eau que dans le gazomètre à gaz oxygène. Cette disposition des robinets a été déterminée préalablement, lorsque les gazomètres étaient pleins d'air, et cela ne présente aucune difficulté, si les tubes *gh*, indicateurs du niveau de l'eau, sont divisés. Pour retrouver facilement l'ouverture convenable des robinets, on a fixé sur la clef de chaque robinet une aiguille, et au boisseau du robinet un cadran divisé sur lequel se meut l'aiguille. Lorsque la position convenable du robinet a été déterminée une fois pour toutes, il suffit, pour avoir toujours la même vitesse d'écoulement, de tour-

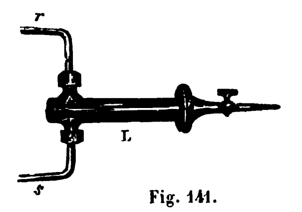


Fig. 141.

ner le robinet de façon que l'aiguille corresponde à la même division du cadran.

Si l'on dirige le jet enflammé sur un bâton de craie, la chaux devient incandescente et produit une lumière excessivement vive, qui a reçu le nom de *lumière de Drummond*.

§ 72. L'hydrogène étant lui-même combustible, ne peut pas entretenir la combustion des autres corps combustibles. Pour le démontrer, on ferme, au moyen d'une petite plaque de glace, l'ouverture bien dressée d'une cloche remplie de gaz hydrogène et placée sur la cuve à eau, on enlève la cloche ainsi bouchée sans la retourner; d'un autre côté, on a disposé une petite bougie à l'extrémité d'un fil de fer courbé, comme l'indique la figure 142. On découvre partiellement la cloche en tirant la glace, et l'on fait monter rapidement la bougie allumée au milieu de la cloche : la bougie s'éteint immédiatement.

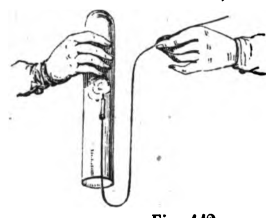
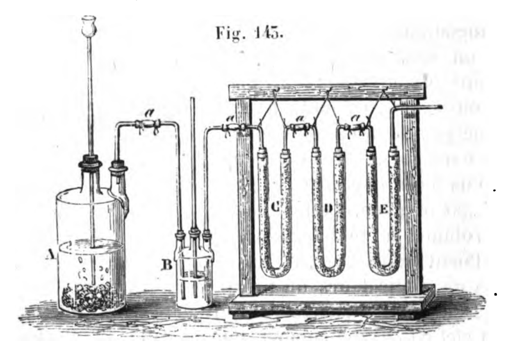


Fig. 142.

§ 73. Le zinc du commerce n'est jamais absolument pur; il renferme toujours une petite quantité de carbone combiné, et, quelquefois, des traces d'arsenic et de soufre. Quand on dissout ce zinc dans l'acide sulfurique étendu, une très-petite portion de l'hydrogène se combine avec du carbone, et donne lieu à une matière huileuse très-fétide qui communique une odeur désagréable à toute la masse de gaz. L'arsenic et le soufre se combinent également avec une petite partie de l'hydrogène. On peut débarrasser complétement le gaz de ces matières étrangères et le priver de toute odeur, en le lais-

Fig. 143.



sant séjourner pendant quelque temps, d'abord avec de la potasse caustique qui absorbe la matière huileuse et la combinaison de soufre et d'oxygène, puis avec du perchlorure de mercure, ou sublimé corrosif, qui absorbe la combinaison d'arsenic et d'hydrogène. Pour obtenir facilement ce résultat, on fait traverser au gaz deux longs tubes courbés en U (fig. 143), remplis de fragments de pierre ponce, imbibés, ceux du tube C, d'une dissolution concentrée de potasse caustique, et ceux du tube D, d'une dissolution de perchlorure de mercure. Le gaz hydrogène sort de cet appareil, mélangé seulement de vapeur aqueuse.

On a souvent besoin d'opérer sur des gaz secs. On ne les recueille pas alors sur l'eau, mais sur des cuves à mercure. Ces cuves sont ordinairement taillées dans du marbre ou dans une pierre bien compacte; les plus petites sont en porcelaine ou en fonte de fer. On leur donne à l'intérieur une forme telle, qu'elles exigent le moins de mercure possible, bien qu'elles présentent dans certaines parties la profondeur convenable pour la manipulation. Les figures 144 et 145

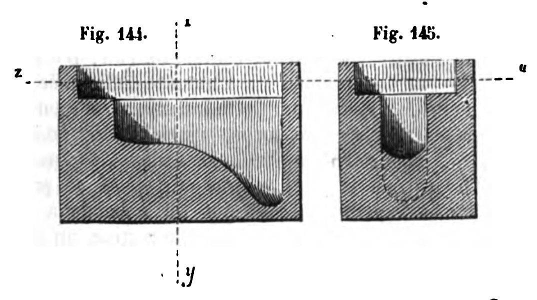


Fig. 144. Fig. 145.

représentent deux sections verticales d'une cuve à mercure en marbre; la figure 144 donne la coupe longitudinale, la figure 145 une coupe transversale suivant le plan *xy* de la figure 144; la ligne *zu* marque le niveau du mercure.

Les cloches dans lesquelles on recueille alors les gaz doivent avoir été préalablement bien séchées. Pour dessécher une cloche ou un flacon, on le chauffe au-dessus de quelques charbons, en le tournant dans tous les sens afin de lui donner une température uniforme; de plus, on souffle continuellement dans l'intérieur avec un soufflet ordinaire, à la buse duquel on a adapté un tube de verre assez long pour pénétrer jusqu'au fond du flacon. On remplit la cloche de mercure, et on la retourne sur la cuve à mercure absolument comme il a été dit (§ 58) quand on opérait sur la cuve à eau. Pour dessécher

le gaz recueilli dans la cloche, on y introduit un fragment d'une substance très-avide d'humidité, un morceau de chlorure de calcium fondu, par exemple, et on laisse agir pendant plusieurs heures. D'autres fois, on dessèche le gaz avant de le recueillir dans la cloche; à cet effet, on lui fait traverser, au sortir de l'appareil qui le produit, un long tube E (fig. 143) rempli de fragments de chlorure de calcium.

On peut aussi dessécher complétement les gaz au moyen de l'acide sulfurique concentré, corps extrêmement avide d'humidité et qui ne donne pas de vapeur sensible aux températures atmosphériques. La manière la plus commode d'employer ce corps desséchant consiste à en imbiber de la pierre ponce que l'on met dans un tube en U. La pierre ponce doit subir, dans ce cas, une préparation préliminaire. Comme elle renferme souvent de petites quantités de chlorures qui, au contact de l'acide sulfurique, dégagent de l'acide chlorhydrique qui se mêlerait au gaz, on l'imbibe d'acide sulfurique, et on la soumet à une calcination dans un creuset de terre. Les chlorures sont ainsi complétement décomposés et transformés en sulfates.

§ 74. L'inflammation du mélange explosif des gaz hydrogène et oxygène, ou de l'hydrogène seul au contact de l'air, n'est pas seulement produite par l'approche d'une allumette enflammée ou par le passage d'une étincelle électrique. Cette inflammation a encore lieu, à froid, en présence de certains corps, principalement de la mousse de platine*. Si, dans une éprouvette renfermant un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène, on projette un morceau d'éponge de platine, l'explosion du mélange a lieu aussitôt. Si l'on fait arriver sur de la mousse de platine, au contact de l'air, un jet de gaz hydrogène, la mousse de platine devient incandescente et le gaz prend feu immédiatement. L'action de la mousse de platine, dans cette circonstance, n'est pas encore bien expliquée; on l'a utilisée pour la construction d'un briquet à gaz hydrogène.

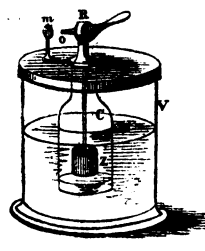


Fig. 145 *a*.

La disposition que l'on donne ordinairement à cet appareil est celle qui est représentée par la figure 145 *a*. Le gaz hydrogène se produit par la réaction de l'acide sulfurique étendu contenu dans le

* On donne le nom de *mousse* ou d'*éponge de platine* à la masse spongieuse de platine métallique que l'on obtient en décomposant certaines combinaisons de platine par la chaleur.

vase V, sur un morceau de zinc Z soutenu par un fil de cuivre. Le gaz qui se dégage est recueilli dans une cloche renversée C dont l'extrémité supérieure communique avec un robinet extérieur R. Lorsque ce robinet est fermé, le gaz ne peut pas se dégager au dehors; il déprime le liquide contenu dans la cloche C et le fait bientôt descendre au-dessous du morceau de zinc Z; la réaction chimique cesse alors. Si l'on ouvre le robinet R, le jet gazeux s'élance par l'orifice *o* sur de la mousse de platine *m*, qui détermine son inflammation. Lorsqu'une portion du gaz s'est échappée, le liquide acide vient de nouveau en contact avec le morceau de zinc, du gaz se dégage et remplit la cloche, si le robinet R est fermé. Par cette disposition, l'appareil est toujours prêt à fonctionner, et le morceau de zinc peut servir pendant longtemps.

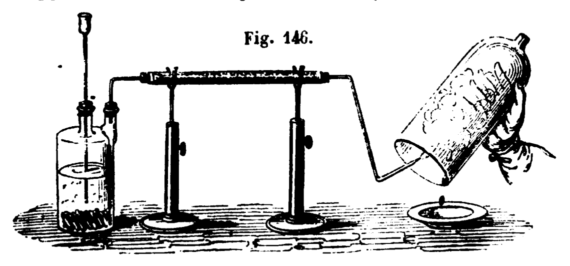
COMBINAISON DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 75. Nous connaissons deux combinaisons de l'hydrogène avec l'oxygène. La première combinaison, le protoxyde, n'est autre chose que l'eau*.

Protoxyde d'hydrogène ou *eau*, HO.

§ 76. Nous avons vu (§ 71) que l'hydrogène, en brûlant dans l'air, donne naissance à de l'eau; mais, pour que l'expérience soit concluante, il est nécessaire de dessécher complétement le gaz hydrogène avant de le brûler; sans cette précaution on pourrait admettre que l'eau qui se dépose sur le corps froid a été apportée par les gaz humides et provient de la dissolution, dont la température s'élève toujours d'une manière notable pendant la réaction. On dispose alors l'appareil comme le représente la figure 146. En maintenant

Fig. 146.



* L'eau était considérée par les anciens comme un des quatre éléments de la na-

au-dessus de la flamme une cloche tubulée légèrement inclinée, l'eau formée dans la combustion ruisselle sur les parois de la cloche, et peut être recueillie dans une capsule. On peut en obtenir ainsi une quantité aussi considérable que l'on veut.

§ 77. L'eau pure est sans saveur ni odeur; elle est incolore sous une petite épaisseur; mais, sous une grande épaisseur, elle prend une nuance verdâtre très-prononcée.

L'eau prend l'état solide dans les grands froids de l'hiver. On a adopté pour zéro du thermomètre la température à laquelle ce changement d'état a lieu. Si l'on transporte dans un appartement chauffé un vase rempli de glace concassée ou de neige, la glace ne tarde pas à fondre, et, une fois que la fusion a commencé, un thermomètre placé dans le vase marque constamment la même température, jusqu'à ce que les derniers glaçons aient disparu. C'est cette température constante que l'on a prise pour un des points fixes du thermomètre. L'eau peut, cependant, être refroidie au-dessous de zéro sans prendre l'état solide; c'est ce qui arrive, quand on la laisse refroidir lentement dans un vase à l'abri de toute secousse. On a vu ainsi l'eau descendre jusqu'à — 12° (12° au-dessous de zéro) sans se congeler; mais, si l'on communique au flacon qui renferme le liquide quelques vibrations un peu fortes, ou mieux, si l'on introduit dans l'eau un corps étranger, les glaçons se forment instantanément, la température remonte à zéro, et se maintient à ce point jusqu'à ce que toute l'eau soit solidifiée. Un phénomène semblable s'observe dans la fusion de tous les corps.

Le changement de l'eau liquide en glace est donc une véritable cristallisation par solidification d'un corps fondu; mais il est rare que cette cristallisation donne lieu à des cristaux reconnaissables : ce sont des aiguilles qui s'enchevêtrent les unes dans les autres et produisent des masses transparentes continues. On aperçoit, cependant, quelquefois des formes cristallines reconnaissables dans les petits glaçons qui se forment au milieu des eaux bourbeuses. Lorsque la température de l'air est inférieure à zéro, l'eau s'en sépare sous forme de neige ou de givre. Chaque flocon de neige est la réunion d'un très-grand nombre de cristaux qui se sont groupés. Au moyen d'une loupe un peu forte on reconnaît que les cristaux élémentaires sont des prismes ré-

ture. C'est seulement vers la fin du dix-huitième siècle que l'on reconnut que l'eau était un composé d'hydrogène et d'oxygène. Priestley observa le premier que, lorsque le gaz hydrogène brûle dans un vase de verre aux dépens de l'air ou du gaz oxygène, il se dépose une certaine quantité d'eau sur les parois du vase. Mais la composition de l'eau n'a été établie d'une manière incontestable que par les recherches à peu près simultanées de Watt, de Cavendish et de Lavoisier.



guliers à 6 faces, allongés, qui se groupent en étoiles autour d'un centre, de manière à former toujours des angles de 60° et de 120°. Les nos 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 de la figure 147 représentent quelques-uns des groupements les plus simples. Le givre nous présente souvent des formes moins compliquées : on reconnaît quelquefois des paillettes hexaédriques parfaitement régulières (n° 1). La forme cristalline de la glace appartient donc au système rhomboédrique.

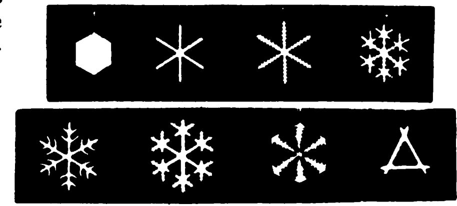


Fig. 147.

L'eau augmente de volume en se congelant, de sorte que la densité de l'eau liquide est plus grande que celle de l'eau solide. Les corps liquides et solides augmentent de volume, se *dilatent*, quand on élève leur température : l'eau liquide présente une exception sous ce rapport, pour les premiers degrés de notre échelle thermométrique. Entre 0° et 4°, l'eau, loin de se dilater, se contracte; vers 4° elle présente un minimum de volume et par suite un *maximum de densité*. Au-dessus de 4° jusqu'aux températures les plus élevées où on l'ait observée, elle se dilate d'une manière continue. On est convenu de prendre pour unité la densité que l'eau présente à la température de 4°, et on rapporte à cette densité celle des autres corps solides ou liquides. La densité de la glace se trouve ainsi représentée par 0, 94. La force avec laquelle l'eau se dilate en se congelant est irrésistible, elle fait éclater les bombes les plus épaisses. Des pierres très-résistantes, mais poreuses, éclatent souvent pendant l'hiver, quand l'eau contenue dans leurs pores vient à geler.

C'est par suite de cette même dilatation que l'eau contenue dans le tissu cellulaire des fruits et des légumes détermine, en se gelant, la rupture des vaisseaux capillaires, et expose ainsi au contact de l'air les substances qui y sont contenues; la fermentation s'établit alors, et le fruit pourrit en peu de temps.

Lorsque de l'eau renfermant des sels en dissolution est exposée à une température inférieure à 0°, il se forme de la glace d'eau pure, et les sels se concentrent dans la partie restée liquide. Cette propriété est utilisée dans les pays froids pour concentrer l'eau de mer dont on cherche à extraire le sel.

§ 78. L'eau prend facilement l'état gazeux; la température à la-

quelle ce changement d'état a lieu dépend de la pression de l'air. On a pris pour second point fixe du thermomètre, lequel est marqué 100 dans la division centigrade, la température à laquelle l'eau bout sous la pression de 760 millimètres de mercure. La température à laquelle cette ébullition a lieu diminue avec la pression, ainsi l'eau bout sous une couche de glace dans le vide de la machine pneumatique.

L'eau est à l'état aériforme lorsque la température est supérieure à 100°, et que la pression est moindre que $0^m,760$. Nous verrons, par la suite, comment on peut déterminer expérimentalement le poids d'un certain volume de cette vapeur et le comparer au poids d'un égal volume d'air atmosphérique considéré à la même température et sous la même pression; nous appellerons ce rapport la *densité de la vapeur d'eau*. Si nous déterminons sa valeur numérique pour des températures supérieures à 100°, et successivement croissantes, nous reconnaîtrons qu'à partir de 130° environ ce rapport reste sensiblement constant pour toutes les températures supérieures, et qu'il est représenté par la fraction 0,622. C'est cette valeur que nous admettrons pour la densité de la vapeur d'eau. Nous définirons, par la suite, de la même manière, les densités des autres vapeurs.

L'eau abandonne des vapeurs très-sensibles à l'air : la formation de ces vapeurs est d'autant plus abondante que l'air renferme moins de vapeur d'eau, qu'il est plus éloigné de son point de *saturation*, et que sa température est plus élevée. On dit alors que l'eau *s'évapore* à l'air.

L'air renferme toujours une certaine quantité de vapeur d'eau; il est très-près de son *point de saturation* dans les temps pluvieux et pendant l'hiver; il en est, au contraire, souvent assez éloigné dans les journées chaudes de l'été. Certaines substances jouissent de la propriété d'enlever à l'air l'eau qu'il renferme, lors même que celui-ci n'est pas saturé, et de se dissoudre dans cette eau. Ces substances sont appelées *substances déliquescentes;* tels sont : le chlorure de calcium, la potasse, etc. D'autres substances renfermant de l'eau abandonnent facilement, au contraire, une partie de leur eau à l'air ambiant, si celui-ci n'est pas saturé, et tombent en poussière; on les appelle *substances efflorescentes*. Le sulfate de soude est une de ces dernières substances. Il est clair qu'aucun corps n'est efflorescent dans l'air saturé d'humidité, et que tous les corps solubles y sont au contraire déliquescents.

Il arrive cependant quelquefois que des corps *tombent en efflorescence* en absorbant l'humidité de l'air. Cette circonstance se présente pour les corps cristallisés ou fondus, qui ont de l'affinité pour

l'eau, et qui forment avec elle des combinaisons non déliquescentes. Le sulfate de soude fondu, exposé à l'air humide, absorbe de l'eau et tombe en poussière.

§ 79. L'eau la plus limpide des rivières et des sources n'est pas de l'eau pure; on s'en assure facilement en évaporant dans une capsule une petite quantité de ces eaux; il y reste toujours un résidu sensible. L'eau de pluie est de l'eau à peu près pure; mais, comme elle tombe ordinairement sur les toits avant d'être recueillie, elle dissout toujours une petite quantité de substances étrangères. On purifie l'eau en la soumettant à la distillation. Comme on emploie souvent de grandes quantités d'eau distillée dans les laboratoires, on fait cette distillation en grand, dans des appareils que l'on appelle *alambics*. L'alambic (fig. 148) se compose d'une chaudière en

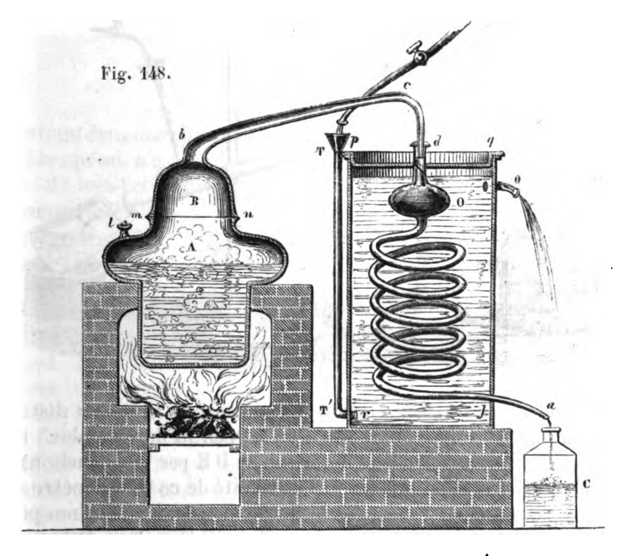


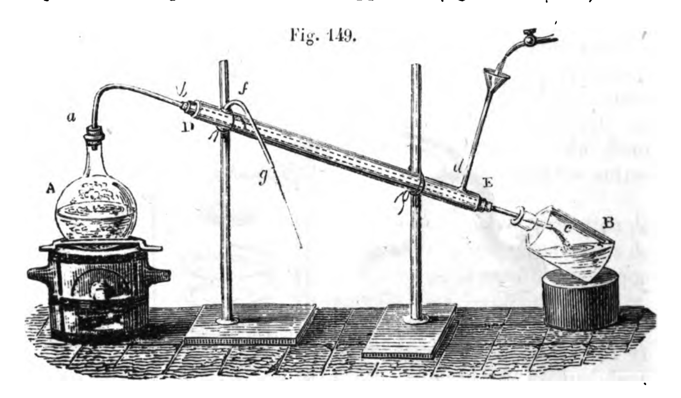
Fig. 148.

cuivre A, montée dans un fourneau en briques, et sur laquelle s'adapte un couvercle en forme de dôme B, terminé par un tuyau recourbé *bcd* qui communique avec un serpentin. Le serpentin est renfermé dans une grande cuve cylindrique *pqrj* en métal, et que l'on maintient pleine d'eau. L'extrémité du serpentin débouche en *a* au dehors de la cuve. On introduit par la tubulure *t* l'eau que l'on veut distiller. Comme l'eau de la cuve, qui sert de réfrigérant, s'é-

chauffe nécessairement par suite de la condensation des vapeurs dans le serpentin, on est obligé de la renouveler de temps en temps. Le mieux est d'avoir un réservoir supérieur renfermant de l'eau froide, et d'amener cette eau lentement par le tube extérieur TT', à la partie inférieure de la cuve. De cette manière, l'eau froide se trouve toujours dans la partie inférieure, et l'eau échauffée se déverse par la tubulure *o* placée à la partie supérieure. On peut régler l'arrivée de l'eau froide de telle façon que l'eau échauffée sorte en *o* à une température très-voisine de 100°. Elle sert alors à alimenter la chaudière de l'alambic; on économise ainsi le combustible.

On a souvent, dans les laboratoires, à distiller des liquides très-volatils dont la vapeur a besoin d'être refroidie pour ne pas donner de perte. On emploie alors un des appareils (fig. 149 et 150).

Fig. 149.



Dans la figure 149, le ballon A renferme le liquide à distiller. Le tube en verre *abc* fait l'office du serpentin de l'alambic il est maintenu dans un manchon en fer-blanc D E par des bouchons qui doivent fermer hermétiquement; l'extrémité de ce tube pénètre dans un flacon qui sert de récipient au liquide distillé. Le manchon porte, en *d*, un tube surmonté d'un entonnoir par lequel on fait arriver l'eau froide, et, en *f*, un tube recourbé par lequel s'écoule l'eau échauffée.

Dans la figure 150, le liquide à distiller est placé dans une cornue dont le col s'engage dans un tube plus large, soudé au tube refrigérant.

Les vases en verre dans lesquels on distille les liquides sont exposés à casser par suite de l'application inégale de la chaleur, lors-

qu'on les chauffe à l'aide de charbons placés dessous, ou à *feu nu*. Pour éviter ce danger, on les chauffe souvent dans un *bain de sable*

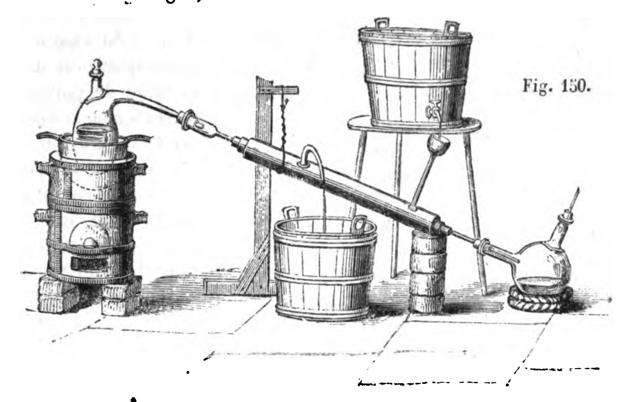


Fig. 150.

contenu dans une chaudière métallique, comme le montre la figure 150.

Lorsqu'on n'a que de très-petites quantités de liquide à distiller, on peut construire un appareil de cette espèce, simplement avec des tubes de verre et des bouchons de liége. On lui donne la disposition représentée par la figure 151.

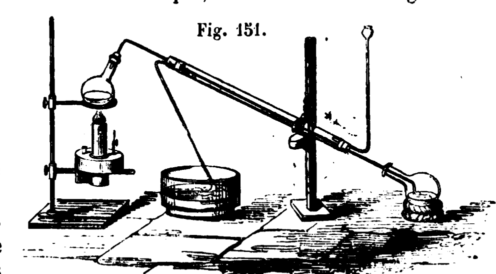


Fig. 151.

§ 80. L'eau dissout un grand nombre de substances solides et liquides; en général, celles-ci se dissolvent en proportions d'autant plus considérables que la température est plus élevée; de sorte que, si l'on fait une dissolution de ces substances saturée à chaud, et qu'on l'abandonne ensuite au refroidissement, une partie de la substance cristallise. Pour avoir le reste de la substance dissoute, il faut évaporer l'eau qui la maintient en dissolution. A cet effet, on met la dissolution dans une capsule en porcelaine, et on la chauffe au moyen de quelques charbons placés au-dessous, ou mieux, avec une lampe à alcool. Cette opération exige des précautions lorsqu'on ne veut pas perdre la moindre quantité de la matière en dissolution,

comme cela est nécessaire dans les analyses chimiques. On ne doit pas alors chauffer la liqueur jusqu'à l'ébullition, parce que les bulles de vapeur, se formant sur le fond chauffé de la capsule, viennent crever à la surface, et projettent infailliblement hors du vase de petites quantités de la dissolution. On fait souvent l'évaporation des liqueurs au *bain-marie* (fig. 152); on place la capsule de porcelaine qui renferme la dissolution à évaporer sur une autre capsule en cuivre à rebords et remplie en partie d'eau que l'on chauffe avec une lampe à alcool. D'autres fois, on ne met pas d'eau dans la capsule en cuivre et on la chauffe avec la lampe; la capsule de porcelaine est alors chauffée dans un bain d'air qui donne lieu à une évaporation très-régulière. Enfin, dans les laboratoires où l'on a un grand nombre de dissolutions à évaporer, on place toutes les capsules sur un même bain de sable chauffé avec du bois.

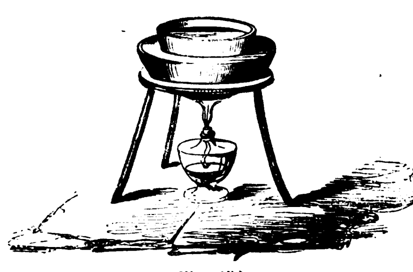


Fig. 152.

Il arrive souvent que l'évaporation doit être faite très-lentement et à une basse température. On place alors la capsule au-dessus d'une autre capsule en verre à large base, renfermant de l'acide sulfurique concentré, et l'on recouvre le tout avec une cloche de verre (fig. 153). L'acide sulfurique absorbe l'humidité de l'air à mesure que celui-ci en enlève à la dissolution. L'évaporation marche plus rapidement si l'on place les capsules sous le récipient de la machine pneumatique dans lequel on fait le vide.

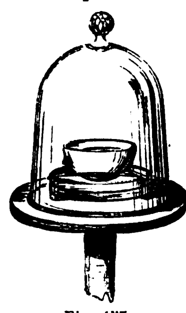


Fig. 153.

§ 81. L'eau dissout également les gaz. La solubilité d'un même gaz dans l'eau est d'autant plus grande que la température est plus basse, et que la pression exercée sur la dissolution par la portion du gaz non dissoute est plus considérable.

Lorsqu'un certain volume d'eau se trouve dans une atmosphère limitée d'un gaz, l'eau en dissout une portion telle, que cette portion de gaz, occupant un volume égal à celui du liquide, possède une force élastique qui est une même fraction constante $\frac{1}{m}$ de la pres-

sion que le gaz non dissous exerce sur la dissolution. Cette fraction est tout à fait indépendante de la valeur absolue de la pression ; nous supposerons qu'elle est $\frac{1}{n}$ pour l'azote, et $\frac{1}{n'}$ pour l'oxygène. Ainsi, lorsque 1 litre d'eau se trouve dans une atmosphère illimitée de gaz oxygène, il dissout une portion de ce gaz telle, que ce gaz, occupant le volume de 1 litre, aura la densité qui lui conviendrait sous la pression de $\frac{1}{n'} h$; h représentant la pression que le gaz oxygène non dissous exerce sur le liquide. Si, dans une seconde expérience, la pression du gaz non dissous est $\frac{h}{5}$, le litre de gaz oxygène dissous aura la densité qui lui convient sous la pression $\frac{1}{n'} . \frac{h}{5}$. Son poids absolu sera donc 5 fois plus petit dans ce second cas que dans le premier.

Lorque l'eau est mise en présence d'une atmosphère formée par le mélange de deux ou de plusieurs gaz, elle dissout de chacun de ces gaz une quantité précisément égale à celle qu'elle dissoudrait si elle se trouvait en contact avec une atmosphère simple de ce gaz exerçant une pression égale à la fraction de la pression totale, qui lui appartient dans le mélange gazeux.

Ainsi l'eau, au contact de l'air, dissout une quantité de gaz azote égale à celle qu'elle dissoudrait si elle se trouvait en contact avec une atmosphère simple de ce gaz, exerçant une pression égale aux $\frac{4}{5}$ de celle de l'atmosphère, c'est-à-dire $\frac{1}{n} . \frac{4}{5}$, et une quantité d'oxygène $\frac{1}{n'} . \frac{1}{5}$, égale à celle qu'elle dissoudrait si elle se trouvait en présence d'une atmosphère d'oxygène pur exerçant une pression 5 fois plus faible que celle de l'atmospère. Par conséquent, 1 litre d'eau dissout, au contact de l'air, 1 litre d'oxygène avec la densité qui lui convient sous la pression $\frac{1}{n'} . \frac{1}{5} h$ et 1 litre d'azote avec la densité qui lui appartient sous la pression $\frac{1}{n} . \frac{4}{5} h$. Si l'on veut ramener ces gaz sous la pression ordinaire de l'atmosphère, on se rappellera que les volumes des gaz sont en raison inverse des pressions qu'ils supportent. Par suite, 1 litre d'eau, au contact de l'air, dissout une fraction de litre $\frac{1}{n'} . \frac{1}{5}$ d'oxygène, et une fraction de litre $\frac{1}{n} . \frac{4}{5}$ d'azote, et, par conséquent, un volume total de gaz représenté par $\frac{1}{n'} . \frac{1}{5} + \frac{1}{n} . \frac{4}{5}$.

On peut facilement déterminer au moyen de l'expérience suivante le volume total du gaz dissous : on remplit entièrement d'eau un ballon de verre (fig. 154); on remplit également d'eau le tube abducteur, ce qui se fait facilement par aspiration, puis on enfonce le bouchon *a* dans le col du ballon ; l'eau déplacée sort par le tube et l'on obtient un appareil complétement rempli d'eau. On engage l'extrémité du tube recourbé sous une cloche pleine de mercure et placée sur la cuve à mercure *, et l'on chauffe le ballon. Lorsque la

* La cuve à mercure représentée dans la figure 154 est une petite cuve en porcelaine, portant un banc échancré sur lequel on place la cloche.

température de l'eau s'approche de 40 à 50°, on voit une foule de petites bulles se dégager sur les parois du ballon. On élève la température de l'eau jusqu'à l'ébullition, on la prolonge pendant quelques minutes, et la vapeur fait passer complétement l'air dégagé dans la cloche à mercure. On mesure le volume de l'air recueilli, et l'on compare ce volume à celui de l'eau qui lui a donné naissance.

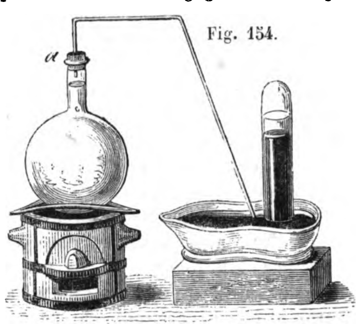


Fig. 154.

§ 82. L'eau se combine avec un très-grand nombre de substances. Avec les acides forts elle joue le rôle d'une base faible; elle se comporte au contraire comme un acide faible par rapport aux bases fortes.

L'eau entre en combinaison avec un grand nombre de sels quand on les fait cristalliser dans leurs dissolutions aqueuses; le même sel se combine souvent avec des proportions d'eau très-différentes, suivant la température à laquelle la cristallisation a lieu.

§ 83. *Analyse de l'eau.* — Il s'agit maintenant de déterminer les proportions suivant lesquelles les gaz oxygène et hydrogène se combinent pour former l'eau. Pour cela, on introduit dans une même cloche, sur le mercure, des volumes bien connus de gaz hydrogène et de gaz oxygène, et on met le feu au mélange. Les deux gaz se combinent suivant des proportions déterminées et forment de l'eau qui se condense sur les parois de la cloche. Comme celui des deux gaz qui a été mis en excès ne disparaît pas complétement, on mesure la partie qui reste, et l'on voit quels sont les volumes des deux gaz qui se sont combinés.

Pour faire cette expérience, il faut se procurer des cloches divisées en capacités égales et destinées à mesurer les gaz. On trouve ces cloches divisées dans le commerce; mais il vaut mieux les diviser soi-même, quand on veut être sûr de leur exactitude. On y procède de la manière suivante. On choisit une cloche d'un verre très-pur, de 1 à 2 centimètres de diamètre intérieur, et de 2 à 3 décimètres de longueur. On la dispose dans une direction parfaitement verticale, le bout fermé en bas. On construit une mesure ou *jauge* A (fig. 155) avec un petit bout de tube fermé dont on use les bords sur une pierre de grès bien plane afin que l'ouverture de la jauge puisse

B

A

Fig. 155.

être fermée exactement avec un petit plan de glace dépolie B. On remplit cette petite jauge de mercure jusque par-dessus les bords, et l'on chasse l'excès du mercure en appliquant le plan de verre, l'*obturateur*, sur l'ouverture. On verse cette mesure dans la cloche que l'on veut diviser, et, au moyen d'une baguette de verre plein, que l'on promène sur les parois de la cloche, on fait disparaître les bulles d'air qui y restent adhérentes. Cela fait, on marque un trait bien fin avec un pinceau à l'endroit où s'arrête le niveau du mercure; on verse une seconde mesure de mercure dans le tube, on fait un nouveau trait, et ainsi de suite.

Il est clair que les intervalles entre deux traits consécutifs, ainsi marqués sur le tube, correspondent à des capacités égales, et, si la cloche n'est pas trop irrégulière, on peut admettre qu'elle conserve sensiblement le même diamètre dans chacun de ces intervalles. On peut d'ailleurs rendre ces intervalles aussi petits que l'on veut, en choisissant convenablement la jauge.

Après ce jaugeage préliminaire de la cloche, on la vide, et on la recouvre d'une couche mince du vernis liquide ordinaire des graveurs sur cuivre. Ce vernis est appliqué au pinceau; il sèche rapidement, et conserve assez de transparence pour que l'on puisse apercevoir au travers les traits rouges marqués sur la cloche. On dispose alors la cloche sur une machine à diviser, et, au moyen d'un tracelet en fer, on trace sur la couche de vernis des divisions espacées de telle façon que chaque intervalle entre deux traits consécutifs du jaugeage renferme le même nombre de divisions égales. On fait un trait plus long à chaque cinquième division, pour faciliter la lecture, et on trace des chiffres à chaque dizaine avec une aiguille mastiquée dans un tube de verre, ou avec une plume métallique. On passe enfin sur les divisions un pinceau trempé dans une dissolution d'acide fluorhydrique. Cet acide jouit de la propriété d'attaquer et de dissoudre le verre; il attaque par conséquent la surface de la cloche partout où le vernis a été enlevé, et trace les divisions en creux.

Quand on achète les cloches toutes graduées et qu'on les destine à des expériences exactes, il est nécessaire de les vérifier. Cette opération se fait facilement au moyen de petites jauges semblables à celle qui nous a servi tout à l'heure pour *calibrer* notre cloche. On peut également faire cette vérification, en versant successivement dans la cloche des quantités de mercure que l'on pèse sur une balance. Il est clair que, si la cloche est bien graduée, les volumes occupés par ces quantités de mercure doivent être proportionnels à leurs poids.

La cloche étant bien graduée, on y introduit un certain volume de gaz hydrogène que l'on mesure avec précision, en ayant soin de descendre la cloche dans la cuve à mercure jusqu'à ce que le niveau du mercure soit le même en dedans et en dehors de la cloche. Il est plus commode de faire cette mesure comme le montre la figure 156, dans une éprouvette en verre, dont les parois transparentes permettent d'affleurer plus exactement les niveaux du mercure et de lire la division. On fait passer, ensuite, dans la même cloche, une certaine quantité de gaz oxygène, l'augmentation du volume gazeux en donne la mesure. On introduit le mélange dans un appareil qui porte le nom d'*eudiomètre*, et qui est disposé de façon que l'on puisse faire passer dans son intérieur une étincelle électrique. L'eudiomètre (fig. 157) se compose d'une cloche en verre très-épais, portant à sa partie supérieure une monture en fer *a* qui traverse la paroi du tube, et est mastiquée hermétiquement dans l'ouverture. Sur le côté de cette cloche, en *b*, on a foré un second trou dans lequel a été mastiqué un gros fil de fer dont le bout intérieur arrondi arrive jusqu'à une petite distance de la monture supérieure. L'extrémité extérieure de ce fil se termine en crochet. L'eudiomètre rempli de mercure est retourné sur la cuve à mercure, et on y fait passer le mélange des deux gaz. On frotte à plusieurs reprises la surface de la cloche avec un linge chaud. On approche ensuite de la monture métallique *a* le plateau chargé d'un électrophore, et, en même temps, on touche, avec l'autre main, le fil métallique *b*; l'étincelle électrique jaillit alors entre *c* et *d*, à travers le mélange explosif, et détermine son inflammation. On peut également faire communiquer la tige métallique *b* avec le sol, au moyen d'une chaîne en fer qu'on attache au crochet *b*, et qu'on laisse tomber sur le mercure de la cuve.

Fig. 156.

Fig. 157.

Au moment de la combustion, il y a dégagement d'une grande quantité de chaleur qui produit une dilatation considérable

des gaz; le mélange gazeux ne doit remplir l'eudiomètre qu'à moitié, autrement une partie du gaz serait infailliblement projetée hors du tube. On évite plus facilement cette perte, en bouchant l'ouverture de l'eudiomètre au moyen d'un bouchon à soupape A. Au moment de l'explosion, il y a augmentation de force élastique dans l'appareil et le disque *i* se trouve fortement appliqué sur la surface du bouchon, de sorte que rien ne peut sortir. Aussitôt que la chaleur s'est dissipée, ce qui arrive au bout d'un instant très-court, l'eau formée se condense en gouttelettes liquides sur les parois de l'eudiomètre, et occupe alors un volume 2000 fois plus petit que celui des gaz qui lui ont donné naissance. La tension devient donc plus faible dans l'appareil, la soupape *i* se soulève et le mercure extérieur entre dans l'eudiomètre.

Si le volume gazeux disparaît entièrement, cela indique que les gaz introduits se trouvaient précisément dans les proportions convenables pour former de l'eau; c'est ce qui arrivera si l'on a introduit exactement 1 volume de gaz oxygène et 2 volumes de gaz hydrogène. Mais, en général, l'un des deux gaz aura été mis en excès; on fait alors passer le résidu gazeux dans la même cloche graduée, on en mesure exactement le volume, et l'on détermine ensuite sa nature en approchant du gaz une allumette; si le gaz s'enflamme, le résidu est du gaz hydrogène.

Supposons que l'on ait introduit dans l'eudiomètre

100 mesures de gaz hydrogène,
75 » oxygène;

on trouvera qu'après la combustion, il reste 25 d'oxygène. Donc, 100 d'hydrogène se sont combinés avec 50 d'oxygène, ou 2 volumes d'hydrogène avec 1 volume d'oxygène.

La même expérience peut être faite sur la cuve à eau, mais on ne peut plus alors reconnaître la nature du produit qui s'est formé dans la combustion. Lorsque l'eudiomètre doit servir sur la cuve à eau, les montures métalliques sont en laiton. On emploie dans les cours de chimie un eudiomètre à eau (fig. 158) dont l'usage est très-facile. Il se compose d'un cylindre AB en verre, à parois épaisses, destiné à renfermer le mélange; ce cylindre est adapté par sa base inférieure dans une monture en laiton BC à robinet S. Un entonnoir C permet d'introduire facilement le gaz. Le cylindre en verre communique en haut avec un second entonnoir D, dans lequel on peut mettre de l'eau. Un robinet R établit ou intercepte la communication. Un tube de verre gradué EF se visse au fond de la cuvette D. Enfin, en *v*, la monture métallique A est percée d'un trou dans lequel on a masti-

qué un tube de verre, traversé par la tige de métal *t* qui se trouve ainsi isolée de la monture métallique et s'en approche à une petite distance dans l'intérieur.

Le jeu de l'appareil est facile à comprendre : les robinets R et S étant ouverts, on plonge entièrement l'eudiomètre dans la cuve à eau jusqu'au-dessus de la cuvette D; il se remplit ainsi complétement d'eau; on ferme le robinet R, et on soulève l'eudiomètre. On mesure dans le tube gradué EF les gaz hydrogène et oxygène, et l'on introduit le mélange dans l'eudiomètre par l'entonnoir C. Pour enflammer le mélange, il suffit d'approcher du bouton *t* le plateau chargé de l'électrophore, la communication de la monture métallique A avec le sol ayant lieu par la bande de métal *p*. Pour éviter la perte du gaz, au moment de la détonation, on ferme le robinet S.

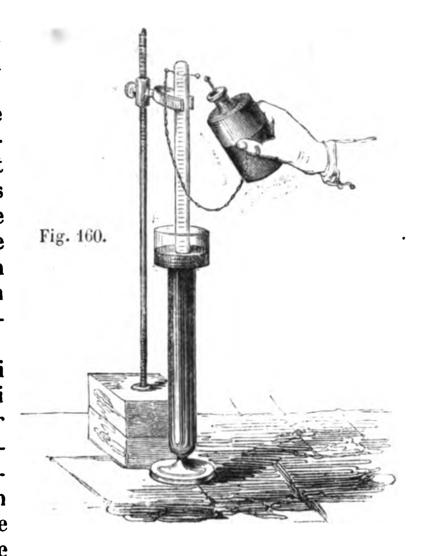
Il s'agit maintenant de mesurer le gaz résidu; cela se fait facilement dans le tube gradué EF. A cet effet, on remplit ce tube d'eau, on en bouche l'ouverture avec le doigt et on le retourne dans la cuvette D, entièrement remplie d'eau, où on le visse. Il suffit alors d'ouvrir le robinet R pour faire passer le gaz dans le tube gradué EF. Pour le mesurer, on dévisse de nouveau le tube et on le transporte sur la cuve à eau, dans laquelle on l'enfonce assez pour établir la coïncidence des niveaux à l'intérieur et à l'extérieur.

Fig. 158.

La plus grande difficulté des analyses eudiométriques exécutées sur le mercure tient au transvasement des gaz; mais on peut l'éviter entièrement en employant des eudiomètres divisés en capacités égales. Pour construire ces eudiomètres, on fait choix d'un tube en cristal fermé par un bout, de 10 à 15 millimètres de diamètre intérieur, et de 1 à 2 millimètres environ d'épaisseur de verre. On fore, dans ce tube, deux petits trous circulaires *a* et *b* (fig. 159) au moyen d'un petit quartelet en acier monté sur le tour, auquel on présente la cloche, en maintenant la place mouillée avec de la térébenthine. On parvient ainsi à percer le tube de part en part sans risquer de le casser. On mastique dans ces deux trous des bouts de fil de platine que l'on amène dans l'intérieur de la cloche à une petite distance l'un de l'autre.

Fig. 159.

On peut aussi souder les fils de platine dans le verre au moyen de la lampe d'émailleur. Ce procédé est préférable quand les parois de la cloche sont peu épaisses.


Fig. 160.

On divise ensuite le tube en capacités égales. Les parois de cet eudiomètre étant en général moins épaisses que celles de l'eudiomètre ordinaire, il est prudent de ne pas le tenir dans la main au moment de l'explosion et de le fixer dans un support (fig. 160).

On peut employer aussi une autre disposition qui a l'avantage de n'exiger qu'une très-petite quantité de mercure. L'eudiomètre a alors la forme d'un tube courbé en U. Pour le remplir de mercure, on le met dans la position de la figure 161; on le redresse ensuite (fig. 162), et la branche fermée A reste pleine de mercure. On fait arriver les deux gaz, en plongeant dans la branche B ouverte les tubes abducteurs des appareils qui les produisent, et on les fait monter bulle à bulle dans la branche A. Les volumes des gaz introduits, et du résidu après la combustion, sont mesurés dans l'eudiomètre même, en ayant soin d'amener, à chaque mesure, le mercure au même niveau dans les deux branches, ce qui se fait facilement en ajoutant ou retirant du mercure avec une pipette.

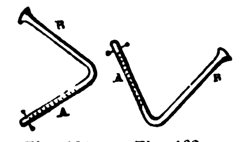


Fig. 161. Fig. 162.

Nous décrirons plus tard, dans un chapitre particulier où nous nous occuperons d'une manière spéciale de l'analyse des mélanges gazeux, un appareil eudiométrique plus parfait que ceux que nous venons de décrire et qui permet d'atteindre à une très-grande exactitude.

§ 84. L'eau résulte donc de la combinaison de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène; il est facile d'en déduire la com-

position de l'eau en poids, puisque nous connaissons les densités de ces deux gaz. En effet, un volume d'air pesant 1,0000

1 vol. d'oxygène pèse	....	1,1056
2 » d'hydrogène »	.... $2 \times 0,0692 =$	0,1384
L'eau produite pèse	....	1,2440

Pour avoir les quantités d'hydrogène et d'oxygène qui forment 100 grammes d'eau, on posera les proportions

$$1,2440 : 1,1056 :: 100 : x,$$

d'où $x = 88,87$;

$$1,2440 : 0,1384 :: 100 : y,$$

d'où $y = 11,13$;

donc 100 parties d'eau renferment 11,13 hydrogène
88,87 oxygène
100,00.

Lorsque 2 volumes d'hydrogène se combinent avec 1 volume d'oxygène, quel est le volume de la vapeur d'eau résultant de la combinaison? Si les 2 volumes d'hydrogène, en se combinant avec 1 volume d'oxygène, ne formaient qu'un seul volume de vapeur d'eau, la densité de cette vapeur serait 1,244. Mais l'expérience directe a donné, pour cette densité, une valeur moitié moindre, c'est-à-dire 0,622; donc, 2 volumes d'hydrogène en se combinant avec 1 volume d'oxygène, ont produit, non pas 1 volume, mais 2 volumes de vapeur d'eau.

§ 85. Il convient d'appeler l'attention sur la simplicité des rapports que nous présentent les volumes des deux gaz qui se combinent, et celui de la vapeur d'eau qui résulte de leur combinaison, au lieu des rapports compliqués et variables à l'infini qui auraient pu se présenter. Ce n'est pas une circonstance fortuite et particulière au cas qui nous occupe. Nous reconnaîtrons également des rapports très-simples dans les combinaisons des autres gaz élémentaires. L'étude de ces combinaisons a fait découvrir cette loi * de la nature : *Lorsque deux gaz élémentaires se combinent, leurs volumes ont entre eux des rapports numériques très-simples, et le volume du composé qui en résulte, considéré à l'état de gaz, présente aussi un rapport très-simple avec la somme des volumes des gaz qui sont entrés dans la combinaison.*

* Cette loi a été découverte par Gay-Lussac.

§ 86. On a employé, pour déterminer directement les poids d'hydrogène et d'oxygène qui se combinent pour former l'eau, une autre méthode qui est susceptible d'une plus grande précision que celle par l'eudiomètre. Plusieurs oxydes métalliques, chauffés dans un courant de gaz hydrogène, abandonnent leur oxygène, et sont réduits à l'état métallique. Cet oxygène, en se combinant avec l'hydrogène, forme de l'eau que l'on peut recueillir et peser. La perte de poids que subit l'oxyde métallique donne le poids de l'oxygène qui est entré dans la composition de cette eau. La différence entre les deux poids donne le poids de l'hydrogène.

Il est nécessaire pour cette expérience d'employer du gaz hydrogène pur et parfaitement desséché; on le prépare à l'aide de l'appareil décrit (§ 73), et qui est représenté en A, B, C, D, E (fig. 163).

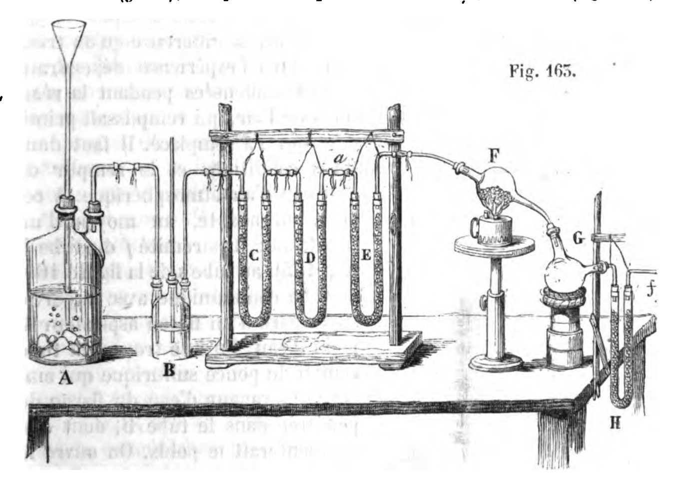


Fig. 163.

L'oxyde de cuivre est placé dans un ballon à deux tubulures F en verre peu fusible. Ce ballon communique avec un ballon récipient G destiné à recueillir la plus grande partie de l'eau formée dans l'expérience; il est suivi d'un tube H, rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, et qui retient les dernières portions d'eau.

On pèse avec le plus grand soin, avant l'expérience, d'abord le ballon F vide et bien sec, ensuite le même ballon avec l'oxyde de cuivre parfaitement desséché. La différence entre les deux poids donne le poids de l'oxyde contenu. On pèse de même le ballon

récipient G et le tube H. L'appareil étant disposé, on fait dégager lentement le gaz hydrogène, et on continue le dégagement fort longtemps, afin de chasser d'une manière bien complète l'air de l'appareil. Quand celui-ci est entièrement plein de gaz hydrogène, on chauffe le ballon F au moyen d'une lampe à alcool. Bientôt, la combustion du gaz hydrogène par l'oxygène de l'oxyde de cuivre commence, et l'eau ruisselle sur les parois du ballon G; les dernières parties de l'eau formée se condensent dans le tube H, que le gaz hydrogène en excès est obligé de traverser avant de se dégager dans l'air. On continue l'expérience jusqu'à ce que l'oxyde de cuivre soit entièrement ramené à l'état de cuivre métallique. On laisse alors refroidir le ballon G au milieu du courant de gaz hydrogène, puis on détache la partie de l'appareil qui est à gauche du caoutchouc *a*. Les ballons G, F et le tube H étant alors remplis de gaz hydrogène, si on les pesait dans cet état, la différence qu'on trouverait entre leurs poids avant et après l'expérience dépendrait, non-seulement des matières qu'ils ont condensées pendant la réaction, mais encore de l'excès de poids de l'air, qui remplissait primitivement l'appareil, sur l'hydrogène qui l'a remplacé. Il faut donc ramener l'appareil à ses premières conditions et le remplir de nouveau d'air atmosphérique. A cet effet, on adapte, au moyen d'un caoutchouc, l'extrémité *f* du tube H (fig. 163), au tube *s* de la figure 164. Ce tube communique avec la partie supérieure d'un flacon aspirateur V plein d'eau. En I se trouve un tube rempli de ponce sulfurique qui empêche la vapeur d'eau du flacon de pénétrer dans le tube H, dont elle augmenterait le poids. On ouvre le robinet *r*, l'eau s'écoule, elle est remplacée par de l'air qui entre en *a* (fig. 163), se dépouille d'humidité dans le tube E rempli de ponce sulfurique, traverse l'appareil F, G, H, et en chasse entièrement le gaz hydrogène. Si l'on tient à avoir un courant d'air à peu près régulier, il suffit de faire descendre le tube dans l'eau jusqu'à une certaine distance, au-dessus du niveau où l'eau s'écoule; le flacon aspirateur fonctionne alors comme un flacon de Mariotte, et l'écoulement est à peu près régulier tant que le niveau de l'eau n'a pas atteint l'extrémité du tube. On pèse sépa-

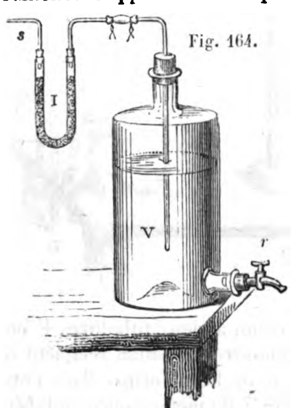


Fig. 164.

rément, d'abord le ballon F, puis le récipient G avec le tube H. La différence entre le poids du ballon F renfermant l'oxyde de cuivre avant l'expérience, et le poids du même ballon contenant le cuivre réduit, donne le poids de l'oxygène qui est entré dans la composition de l'eau. L'augmentation de poids du récipient G et du tube H donne le poids de l'eau formée.

Les expériences les plus précises, faites par cette méthode, ont montré que 100 parties d'eau renferment

Hydrogène........	11,11
Oxygène.........	88,89
	100,00.

§ 87. Dans l'expérience que nous venons de décrire, de même que dans celle qui a été faite dans l'eudiomètre, nous déterminons la composition de l'eau en cherchant quels sont les volumes ou les poids des éléments séparés qui entrent dans sa constitution; nous faisons ainsi ce qu'on appelle la *synthèse* de l'eau. Mais on détermine aussi très-souvent la composition des corps composés par une méthode inverse. On prend ces corps tout formés et on les décompose, de manière à déterminer les poids de leurs éléments, soit en isolant réellement ces éléments, soit en les engageant dans des combinaisons dont la composition est connue. On fait alors l'*analyse* de la substance composée.

Nous avons décrit (§ 68) une expérience dans laquelle on décompose l'eau, en faisant passer sa vapeur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, et renfermant du fer métallique. Si, dans cette expérience, on mesure le volume de gaz hydrogène qui se dégage et que, de cette mesure on déduise le poids de ce gaz; si, d'un autre côté, on détermine le poids de l'oxygène qui s'est fixé sur le fer, en pesant celui-ci avant et après l'expérience, on obtiendra encore la composition de l'eau, et on aura opéré par *analyse*. Mais cette expérience n'est pas susceptible d'une précision suffisante.

La composition de l'eau peut être déterminée exactement, par *voie analytique*, au moyen de la pile de Volta. Si l'on plonge dans de l'eau légèrement acidulée par de l'acide sulfurique les deux pôles d'une pile terminés par des fils de platine, on voit se dégager le long de chaque fil des petites bulles de gaz. On peut recueillir ces gaz dans deux cloches séparées, et l'on reconnaîtra que le gaz qui s'est dégagé au pôle positif est de l'oxygène, que celui recueilli au pôle négatif est de l'hydrogène, et que le volume de ce dernier gaz est précisément double de celui de l'oxygène. On fait ordinai-

rement cette expérience dans les cours au moyen de l'appareil représenté (fig. 165). On perce le fond d'un verre à pied de deux trous très-petits dans lesquels on fait passer deux fils de platine. Pour fermer les interstices on coule un peu de mastic au fond du verre. On remplit le verre d'eau acidulée, et on place une petite cloche graduée au-dessus de chacun des fils. Pour opérer la décomposition de l'eau, il suffit de mettre les fils de platine en communication avec les deux fils de la pile. L'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique a pour but de rendre l'eau meilleur conducteur de l'électricité, et, par suite, de faciliter sa décomposition par la pile.

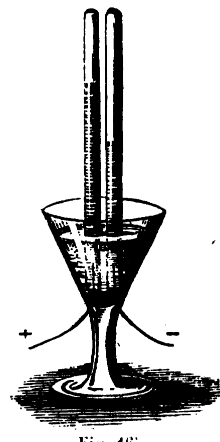


Fig. 165.

On emploie la méthode synthétique ou la méthode analytique pour déterminer la composition des corps, suivant que l'une ou l'autre de ces méthodes s'applique plus facilement et plus exactement au cas particulier que l'on traite.

§ 88. On exprime souvent la composition de l'eau d'une autre manière. Au lieu de se demander combien il y a d'hydrogène et d'oxygène dans 100 parties d'eau, on cherche combien il faut d'hydrogène pour former de l'eau avec 100 parties d'oxygène et l'on dit :

	100,00	d'oxygène
se combinent avec.	12,50	d'hydrogène,
et forment......	112,50	d'eau.

Les quantités 100 d'oxygène et 12,50 d'hydrogène sont appelées des *quantités équivalentes* ou des *équivalents chimiques;* on est *convenu* d'appeler *équivalent de l'eau* le nombre 112,50, qui est la quantité d'eau renfermant les quantités 100 d'oxygène et 12,50 d'hydrogène. De même, si l'on considère les corps à l'état gazeux, 1 volume d'oxygène *équivaut* à 2 volumes d'hydrogène pour la formation de l'eau, et l'on dit que l'*équivalent* de l'oxygène en volume est 1 volume, que l'*équivalent* de l'hydrogène est 2 volumes. Quant à l'équivalent de la vapeur d'eau, d'après la définition ci-dessus, il est de 2 volumes, puisqu'il faut prendre 2 volumes de vapeur d'eau pour y trouver 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène.

Nous adopterons la lettre O pour exprimer l'équivalent de l'oxy-

gène, c'est-à-dire le poids 100 d'oxygène, et la lettre H pour exprimer l'équivalent de l'hydrogène, ou le poids 12,50 d'hydrogène. L'équivalent de l'eau, c'est-à-dire le poids 112,50 d'eau, sera représenté par HO. Ainsi les caractères H, O et HO ne rappellent pas seulement la nature des corps qu'ils représentent (§ 54); ils expriment de plus des poids déterminés de ces corps, les poids que nous appelons *leurs équivalents*.

Enfin on exprime encore la composition de l'eau d'une autre manière, qui mérite d'être indiquée parce qu'elle est adoptée par un grand nombre de chimistes.

On admet que les corps sont formés de molécules, indivisibles par les moyens mécaniques, auxquels on a donné le nom d'*atomes*. Supposons que, lorsque deux corps se combinent, un atome de l'un de ces corps s'unisse à 1, 2, 3, 4, 5,... atomes du second, ou 2 atomes du premier avec 3, 5, 7,... du second. La loi de la combinaison des gaz suivant des rapports simples, loi qui a été démontrée par l'expérience, ne sera qu'une conséquence des hypothèses précédentes, si nous admettons que les nombres d'atomes renfermés dans des volumes égaux des différents gaz sont entre eux dans des rapports simples. Faisons l'hypothèse la plus simple, et admettons que *tous les gaz élémentaires renferment le même nombre d'atomes sous des volumes égaux*. L'expérience nous a montré que 1 volume d'oxygène se combine pour former de l'eau avec 2 volumes d'hydrogène, nous pourrons donc dire que 1 atome d'oxygène se combine avec 2 atomes d'hydrogène pour former 1 atome d'eau. Mais les rapports entre les quantités pondérales d'oxygène, d'hydrogène et d'eau, données par l'expérience, sont ceux des nombres 100 : 12,50 : 112,50; on pourra donc dire que les rapports entre les poids de l'atome d'oxygène, de l'atome d'hydrogène et de l'atome d'eau sont ceux des nombres 100 : 6,25 : 112,50; ou même, d'une manière absolue, que le poids de l'atome d'oxygène ou le *poids atomique* de l'oxygène est. 100,00
que le poids atomique de l'hydrogène est 6,25
enfin que le poids atomique de l'eau est 112,50

Si l'on adopte les caractères H et O pour représenter les poids atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène, il est clair que la formule atomique de l'eau sera H^2O.

On représente souvent le double atome d'hydrogène par le caractère Ħ. La formule de l'eau est alors ĦO. Plusieurs chimistes représentent les atomes d'oxygène par un nombre égal de points placés au-dessus du caractère qui exprime le corps combiné avec l'oxygène; ainsi ils écrivent l'eau $\dot{Ħ}$.

Nous adopterons exclusivement dans cet ouvrage la notation des équivalents.

DE L'EAU CONSIDÉRÉE SOUS LE RAPPORT DE SES USAGES DOMESTIQUES.

§ 88 *bis*. L'eau de mer est trop chargée de sels divers pour pouvoir servir de boisson; mais on peut en retirer de l'eau pure en la soumettant à la distillation. Cependant l'eau distillée que l'on obtient est malsaine et présente une saveur désagréable. Cela tient à ce que cette eau n'est pas aérée; on la rend potable en l'agitant pendant quelque temps au contact de l'air.

L'eau des rivières, des sources et des lacs convient en général à la boisson. Ce n'est cependant pas de l'eau pure; elle renferme toujours des substances salines, dont la nature et les proportions varient avec la nature du terrain que l'eau a traversée. Les principaux sels que les eaux contiennent sont les sulfates et carbonates de chaux, de magnésie, de potasse et de soude, et les chlorures correspondant à ces mêmes bases.

Lorsque les sels de chaux et de magnésie existent en proportion notable, les eaux sont appelées *eaux crues* ou *dures;* elles sont impropres au savonnage. La chaux et la magnésie se combinent avec l'acide gras du savon; elles décomposent ainsi le savon, et le font disparaître de la dissolution. L'eau ne peut alors devenir propre au savonnage que lorsqu'on y a dissous préalablement assez de savon pour décomposer les sels calcaires et magnésiens qui y existent. On obtient le même résultat en ajoutant préalablement à l'eau une petite quantité de carbonate de soude qui précipite la chaux et la magnésie à l'état de carbonates insolubles.

Ces mêmes eaux ne conviennent pas à la cuisson des légumes; elles les durcissent parce que la chaux et la magnésie forment, avec certains acides qui existent dans les plantes, des sels insolubles qui restent fixés dans leur tissu. L'addition d'une très-petite quantité de carbonate de soude fait disparaître également cet inconvénient, en précipitant préalablement la chaux et la magnésie.

Les eaux qui ont traversé les terrains riches en sulfate de chaux ou plâtre, comme ceux des environs de Paris, renferment nécessairement une proportion notable de ce sel calcaire. On les appelle *eaux séléniteuses*.

Les carbonates de chaux et de magnésie étant insolubles dans l'eau pure, ne se trouvent que dans les eaux chargées de gaz acide carbonique. Les eaux de source peuvent seules renfermer une proportion notable de ce gaz, car celui-ci abandonne promptement

l'eau et se dégage dans l'atmosphère quand l'eau arrive au jour. On débarrasse donc facilement ces eaux de leurs sels calcaires et magnésiens, en les laissant séjourner dans des bassins au contact de l'air. Les eaux de source chargées d'acide carbonique et renfermant des sels calcaires en dissolution à la faveur de cet acide déposent du carbonate de chaux dans leur parcours à l'air, dans les rigoles et dans les tuyaux dont elles déterminent souvent l'obstruction.

Les eaux potables renferment rarement plus de 3 décigrammes de matières salines par litre, et celles-ci consistent presque entièrement en sels calcaires. Les eaux les plus pures ne sont pas les plus saines pour boisson. Ainsi les eaux qui proviennent de la fonte des neiges dans les montagnes granitiques, et qui sont souvent d'une extrême pureté, ne valent rien pour abreuver les bestiaux. Les sels calcaires contenus dans l'eau concourent, avec ceux que fournissent les aliments, au développement du système osseux des animaux.

Les eaux de puits et de citernes sont souvent peu propres à la boisson, par suite de la putréfaction des matières animales et végétales qui y ont longtemps séjourné. La filtration à travers une couche épaisse de charbon de bois (§ 250) suffit ordinairement pour les débarrasser des matières nauséabondes qu'elles renferment. Mais il faut en outre laisser séjourner l'eau filtrée pendant quelque temps à l'air, afin qu'elle puisse dissoudre la quantité d'air qui lui est nécessaire.

Bioxyde d'hydrogène, HO^2.

§ 89. L'hydrogène est susceptible de se combiner avec une quantité d'oxygène plus grande que celle qui constitue l'eau. Cette seconde combinaison a reçu le nom de *bioxyde d'hydrogène* ou d'*eau oxygénée* *. Nous avons vu (§ 61) qu'en chauffant du peroxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique concentré, on ramène le peroxyde à l'état de protoxyde, qui se combine avec l'acide sulfurique, et qu'il se dégage de l'oxygène. D'autres peroxydes subissent une décomposition semblable, à froid, et en présence des acides étendus d'eau; mais alors l'oxygène qui devient libre ne se dégage pas, il reste combiné avec l'eau : c'est ce qui arrive avec les peroxydes de baryum, de strontium, de potassium. On emploie le peroxyde de baryum pour préparer l'eau oxygénée. On broie ce peroxyde avec de l'eau dans un mortier de porcelaine, de manière à en faire une pâte liquide; on ajoute cette pâte, par petites

* Le bioxyde d'hydrogène a été découvert en 1818 par Thenard.

portions, à un mélange de 1 partie d'acide chlorhydrique ordinaire, et de 3 parties d'eau, placé dans une capsule de porcelaine, et l'on agite continuellement avec une baguette de verre. Le peroxyde de baryum se dissout sans dégagement de gaz; il se forme du chlorure de baryum, de l'eau et de l'oxygène, qui reste combiné avec l'eau.

Bioxyde de baryum.	Oxygène..................			Bioxyde d'hydrogène.
	Protoxyde de baryum ou baryte.........	Baryum........		
		Oxygène..	Eau.	
Acide chlorhydrique.	Hydrogène.			Chlorure de baryum.
	Chlore....			

Les substances que nous mettons en présence sont le bioxyde de baryum, qui a pour formule BaO^2, et l'acide chlorhydrique, que nous écrirons HCl. L'eau de l'hydrate de bioxyde de baryum se sépare en combinaison avec la moitié de l'oxygène du bioxyde, par conséquent à l'état de bioxyde d'hydrogène qui se dissout dans l'eau ambiante. Les produits de la réaction sont le chlorure de baryum BaCl, et le bioxyde d'hydrogène que nous devons écrire HO^2, ainsi que nous le verrons bientôt. Nous pourrons donc exprimer la réaction par l'équivalence suivante :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2.$$

Lorsque l'acide chlorhydrique est à peu près saturé par la baryte, on verse, dans la dissolution, de l'acide sulfurique qui précipite le baryum à l'état de sulfate de baryte insoluble, et l'acide chlorhydrique se reforme au sein de la liqueur.

Chlorure de baryum.	Chlore..............		Acide chlorhydrique.
	Baryum....	Baryte.	
Eau................	Oxygène....		Sulfate de baryte.
	Hydrogène..........		
Acide sulfurique..................			

$$BaCl + HO + SO^3 = BaO.SO^3 + HCl.$$

On ajoute, à la fin, l'acide sulfurique, goutte à goutte, afin de ne pas en mettre en excès. On sépare le sulfate de baryte par la filtration à travers un linge fin, et l'on obtient une liqueur qui est identique avec la liqueur acide primitive, à cette différence près, qu'elle renferme une certaine quantité de bioxyde d'hydrogène. On peut opérer sur cette liqueur comme sur la liqueur acide primitive, y dissoudre une nouvelle quantité de bioxyde de baryum jusqu'à saturation de l'acide chlorhydrique, puis précipiter de nouveau la baryte par l'acide sulfurique. Après cette seconde opération, la dissolution acide renferme deux fois plus de bioxyde

d'hydrogène qu'après la première. Lorsqu'on a répété un certain nombre de fois ces opérations, on obtient une liqueur assez chargée de bioxyde d'hydrogène, mais qui renferme de l'acide chlorhydrique dont il faut la débarrasser. A cet effet, on ajoute, par petites quantités, du sulfate d'argent; il se forme du chlorure d'argent, qui se précipite, et de l'acide sulfurique, qui se dissout dans la liqueur.

Acide chlorhydrique.	Chlore........ ...		Chlorure d'argent.
	Hydrogène...	Eau.	
Sulfate d'argent.....	Oxygène.....	Eau.	
	Argent.....		Chlorure d'argent.
	Acide sulfurique.		

$$AgO.SO^3 + HCl = AgCl + SO^3 + HO.$$

On précipite, à son tour, l'acide sulfurique par une dissolution de baryte, que l'on ajoute goutte à goutte, afin de n'en mettre que la quantité strictement nécessaire. On filtre une dernière fois la liqueur, et on met celle-ci à évaporer sous le récipient de la machine pneumatique, au-dessus d'une large capsule renfermant de l'acide sulfurique concentré. On peut, ainsi, l'amener à un grand état de concentration, et même obtenir le bioxyde d'hydrogène tout à fait pur.

Une précaution essentielle au succès de l'opération, c'est de maintenir dans de la glace le vase renfermant la liqueur acide, pendant que l'on y dissout le bioxyde de baryum, afin que la liqueur ne puisse pas s'échauffer, ce qui amènerait la décomposition d'une grande partie du bioxyde d'hydrogène. Les précipités de sulfate de baryte que l'on sépare successivement retiennent une portion notable de liqueur; il faut avoir soin de les exprimer dans un linge, afin de perdre le moins de liquide possible. Il est bon aussi d'ajouter, de temps en temps, quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour remplacer celui qui se perd dans toutes ces manipulations successives.

On peut simplifier ce procédé, et diminuer beaucoup le nombre des filtrations, en opérant de la manière suivante : après avoir saturé une première fois la dissolution d'acide chlorhydrique avec du bioxyde de baryum, on ajoute une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique concentré, puis une seconde dose de bioxyde de baryum, qui donne une nouvelle quantité de bioxyde d'hydrogène et de chlorure de baryum. En exposant la dissolution à une température très-basse, une grande partie du chlorure de baryum cristallise; on le sépare en décantant la liqueur dans un autre vase. On ajoute de nouveau de l'acide chlorhydrique, puis du bioxyde de baryum, et ainsi de suite. On parvient de la sorte à obtenir une liqueur très-chargée

de bioxyde d'hydrogène, et ne renfermant jamais que la quantité de chlorure de baryum qu'elle peut tenir en dissolution à une très-basse température. Cette quantité n'est pas considérable, si on a soin de plonger, à la fin, la dissolution dans un mélange réfrigérant, formé de glace pilée et de sel marin, dans lequel la température s'abaisse jusqu'à — 10°. Pour séparer le chlorure de baryum qui reste dans la liqueur, on ajoute par petites portions du sulfate d'argent qui précipite à la fois le chlore à l'état de chlorure d'argent, et le baryum à l'état de sulfate de baryte. On sépare ces précipités, et l'on évapore la liqueur sous le récipient de la machine pneumatique.

§ 90. Le bioxyde d'hydrogène, amené au maximum de concentration, forme une liqueur incolore d'une consistance sirupeuse, présentant une odeur particulière. Sa densité est 1,453. Elle n'a pu être solidifiée à aucune température. Cette liqueur est très-peu stable ; elle se décompose spontanément à une température de 15 à 20°. Si on la chauffe, la décomposition est très-rapide, elle a lieu quelquefois avec explosion. Le bioxyde d'hydrogène dissous dans l'eau est plus stable, et ne se décompose que si l'on chauffe la liqueur à 40 ou 50°.

La facile décomposition du bioxyde d'hydrogène par la chaleur rend son analyse très-simple. On pèse un certain poids de bioxyde, et on le dissout dans l'eau. On fait bouillir la dissolution, et l'on recueille l'oxygène qui se dégage. Or on reconnaît que cette quantité d'oxygène est précisément égale à celle qui existe dans la quantité d'eau qui provient de la décomposition du bioxyde, et que l'on trouve en retranchant du poids du bioxyde soumis à l'analyse le poids de l'oxygène recueilli.

Fig. 166.

On emploie pour cette analyse l'appareil représenté par la figure 166. La dissolution du bioxyde d'hydrogène est placée dans le petit ballon A, auquel est adapté un tube dont la partie courbée *bcd* plonge dans une éprouvette C pleine de mercure, mais de telle façon que l'extrémité *d* du tube reste au-dessus du niveau du mercure. Avant que le bouchon soit adapté dans le col du petit flacon, on passe au-des-

sus de la branche *cd* une cloche divisée B, que l'on enfonce dans l'éprouvette C jusqu'à ce que le tube *d* arrive très-près de son sommet; on maintient la cloche dans cette position au moyen du support S. On adapte alors le bouchon; on ajuste exactement le niveau du mercure au dedans et au dehors de la cloche, ce qu'on fait facilement en montant ou en descendant celle-ci d'une petite quantité, ou encore, en ajoutant ou en retirant, avec une pipette, une petite quantité de mercure dans l'éprouvette C; enfin l'on note la division à laquelle s'arrête le mercure.

On chauffe le ballon; à mesure que l'oxygène se dégage, on soulève la cloche, afin de maintenir l'égalité de pression au dedans et au dehors. Lorsque l'eau a bouilli pendant quelques instants, la décomposition est complète. On laisse l'appareil descendre à la température ordinaire, on rétablit le niveau du mercure, et l'on note la division à laquelle il affleure; l'augmentation de volume du gaz dans la cloche représente le volume de l'oxygène dégagé.

Nous venons de voir que le bioxyde d'hydrogène produit, en se décomposant par la chaleur, des quantités d'eau et d'oxygène telles, que l'oxygène dégagé est précisément égal à celui qui existe dans l'eau devenue libre. Or l'eau est formée de 1 équivalent d'hydrogène et de 1 équivalent d'oxygène, et nous écrivons sa formule HO; le bioxyde d'hydrogène doit donc être considéré comme formé de 1 équivalent d'hydrogène et de 2 équivalents d'oxygène, et sa formule chimique doit être écrite HO^2.

Les dissolutions de bioxyde d'hydrogène étant plus stables quand elles renferment un peu d'acide chlorhydrique, on leur laisse ordinairement, quand on veut les conserver, une petite quantité de cet acide.

Le bioxyde d'hydrogène abandonne facilement son oxygène à un grand nombre de substances; il transforme les oxydes métalliques en peroxydes. Il décolore la teinture de tournesol comme le chlore. Une goutte mise sur la peau produit une tache blanche.

§ 91. La dissolution de bioxyde d'hydrogène présente au contact de certains corps des phénomènes très-remarquables. Avec l'or, le platine, l'argent, très-divisés, ou certains oxydes métalliques, comme le peroxyde de manganèse, le peroxyde de plomb, etc., elle se décompose avec effervescence en dégageant de l'oxygène, tandis que les substances qui ont effectué la décomposition ne subissent aucune altération. Ces substances ont agi par leur présence, mais ne sont pas entrées chimiquement dans la réaction. On a appelé cette action mystérieuse *action de présence* ou *action catalytique;* nous la retrouverons dans un grand nombre de phénomènes. Il est bon de re-

marquer que les substances agissent, dans ce cas, d'autant plus efficacement qu'elles sont plus divisées, car le dégagement d'oxygène n'a lieu qu'à leur surface.

Si l'on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique à de l'eau oxygénée mise en pleine décomposition par la présence de l'argent ou du peroxyde de manganèse, le dégagement de gaz s'arrête immédiatement, mais il reparaît si l'on sature l'acide par une base. Les sels ne produisent pas la décomposition de l'eau oxygénée.

Les oxydes métalliques très-faciles à réduire, comme les oxydes d'argent, d'or et de platine, présentent avec l'eau oxygénée un phénomène très-remarquable, non-seulement l'eau oxygénée se décompose, mais les oxydes eux-mêmes abandonnent leur oxygène et se trouvent ramenés à l'état métallique.

La facile décomposition de l'eau oxygénée au contact du peroxyde de manganèse fournit un moyen simple de déterminer approximativement la richesse d'une dissolution de bioxyde d'hydrogène. On remplit de mercure une petite cloche divisée, et l'on fait arriver dans le haut, avec une pipette, une petite quantité de la dissolution. On note le nombre de divisions qu'elle occupe, et on y introduit du peroxyde de manganèse très-divisé, enveloppé dans du papier joseph. La décomposition commence aussitôt que la poudre arrive dans la liqueur; le volume de l'oxygène qui se dégage, comparé au volume de la dissolution qui l'a produit, donne la richesse de la liqueur.

AZOTE ou NITROGÈNE *

Équivalent = 175,0.

§ 92. Nous avons vu que l'air atmosphérique n'entretient la combustion des corps que par l'oxygène qu'il renferme. Lorsque l'oxygène de l'air a été absorbé par le corps combustible, il reste un gaz dans lequel les corps en combustion s'éteignent immédiatement. Ce gaz est l'*azote*. On conçoit d'après cela que sa préparation est facile. On place sur la surface de l'eau d'une cuve (fig. 167) un large bouchon de liége sur lequel on dispose une petite capsule de porcelaine; on introduit dans cette capsule un morceau de phosphore auquel on met le feu avec une allumette, et on recouvre immédiatement la capsule d'une grande cloche quc l'on enfonce de quelques centimètres dans l'eau. La combustion continue dans le volume limité d'air, jusqu'à ce que l'oxygène ait entièrement disparu par suite de sa combinaison avec le phosphore. Il résulte de cette combinaison de l'acide phosphorique qui se dissout dans l'eau. Lorsque le gaz s'est refroidi, après l'extinction du phosphore, on reconnaît que son volume a notablement diminué, et qu'il s'est réduit aux $\frac{4}{5}$ environ.



Fig. 167.

Si l'on n'a besoin que d'une petite quantité de gaz azote, on peut priver l'air de son oxygène au moyen de phosphore à la température ordinaire. Il suffit de laisser séjourner, pendant vingt-quatre heures, un bâton de phosphore dans une cloche pleine d'air, placée sur la cuve à eau.

Le cuivre, chauffé au rouge, prive aussi très-exactement l'air de son oxygène. On obtient facilement un courant de gaz azote pur, quand on a à sa disposition un gazomètre semblable à celui qui a été décrit (§ 60). On met dans un tube de verre peu fusible *ef* (fig. 168) de la tournure de cuivre, c'est-à-dire les rognures qui se détachent du métal quand on le travaille au tour ou qu'on le plane; l'une des extrémités *e* de ce tube est mise en communication avec la tubulure *c* du gazomètre, et, à l'autre extrémité *f*, on adapte un tube abducteur qui permet de recueillir le gaz. Comme l'air atmosphérique renferme toujours une petite

* Le nom de *nitrogène* (qui engendre le nitre) a été donné à ce gaz, parce qu'il forme avec l'oxygène un acide, l'acide azotique, appelé aussi *acide nitrique*, qui, en se combinant avec la potasse, forme l'azotate de potasse, appelé communément *nitre* ou salpêtre.

quantité d'acide carbonique, et que, de plus, il est saturé d'eau dans le gazomètre, si l'on veut obtenir le gaz azote à l'état de pureté parfaite, il est nécessaire de lui faire traverser, avant son arrivée dans le tube rempli de tournure de cuivre, un premier tube T renfermant de la ponce imbibée de potasse caustique qui absorbe l'acide carbonique, et un second tube T' plein de ponce imbibée d'acide sulfurique concentré qui absorbe l'eau. Le tube de verre *ef*, contenant le cuivre, est disposé sur un petit fourneau long en tôle qui permet de le porter à une chaleur rouge; on enveloppe ce tube d'une feuille de clinquant pour l'empêcher de se déformer.

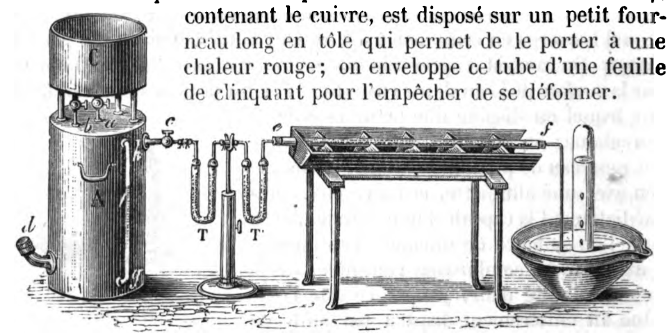
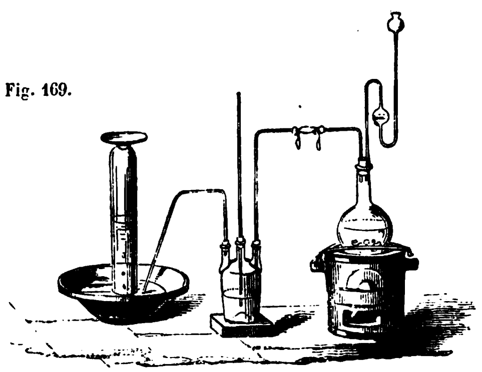


Fig. 168.

On prépare souvent l'azote, dans les laboratoires, par un autre procédé qui permet de l'obtenir également très-pur; c'est en décomposant l'ammoniaque par le chlore. L'ammoniaque est un composé d'hydrogène et d'azote; une partie de l'ammoniaque est décomposée par le chlore; le chlore se combine avec l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, lequel, à son tour, se combine avec l'ammoniaque non décomposée, et forme du chlorhydrate d'ammoniaque qui reste en dissolution dans l'eau. Le gaz azote, devenu libre, se dégage.

Fig. 169.



Le ballon (fig. 169) renferme un mélange de peroxyde de man-

ganèse et d'acide chlorhydrique; le gaz chlore qui se dégage dans cette réaction se rend dans un flacon tubulé, rempli à moitié d'une dissolution de gaz ammoniac dans l'eau; il y perd instantanément sa couleur jaune, et il se dégage de la liqueur une foule de petites bulles de gaz azote que l'on peut recueillir quand l'air atmosphérique a été entièrement chassé de l'appareil.

Cette expérience ne présente aucun danger, tant que la dissolution ammoniacale conserve un excès d'ammoniaque; mais, si l'on continue le dégagement de chlore après que l'ammoniaque a été entièrement changée en chlorhydrate, le chlore agit sur le chlorhydrate d'ammoniaque et donne naissance à un composé extrêmement dangereux que nous étudierons plus tard sous le nom de *chlorure d'azote*. Ce corps se présente sous l'apparence de gouttelettes huileuses jaunes; il faut en éviter avec soin la formation, car c'est un des corps les plus fulminants que l'on connaisse.

On peut obtenir également du gaz azote très-pur et en grande quantité, en soumettant à l'ébullition, dans un ballon, une dissolution concentrée d'azotite d'ammoniaque : ce sel se décompose alors en eau et en azote. La composition de l'azotite d'ammoniaque est représentée par la formule $AzH^3.HO.AzO^3$; elle renferme les éléments de 4 équivalents d'eau et de 2 équivalents d'azote. On a en effet :

$$AzH^3.HO.AzO^3 = 4HO + 2Az.$$

§ 93. L'azote est un gaz incolore, sans odeur ni saveur. Il n'a pu être liquéfié jusqu'à présent sous aucune pression. Sa densité est 0,9713, c'est-à-dire, un peu plus faible que celle de l'air. Une bougie enflammée s'éteint instantanément dans ce gaz (fig. 170).

Fig. 170.

Les animaux ne peuvent pas vivre dans le gaz azote; ils y périssent à cause du manque d'oxygène, gaz tout à fait nécessaire à leur respiration; c'est cette propriété qui a fait donner à l'azote son nom (de α, particule privative, et ζωή, vie). Cependant ce gaz n'exerce évidemment aucune action délétère sur leurs organes, puisque les $\frac{4}{5}$ de l'air atmosphérique en sont formés.

L'eau dissout une très-petite quantité d'azote, environ les $\frac{25}{1000}$ de son volume; en d'autres termes, un litre d'eau dissout 25 centimètres cubes de gaz azote, ou 1 kilogramme d'eau dissout $0^{gr},031$ d'azote.

Air atmosphérique.

§ 94. L'air atmosphérique consiste essentiellement en un mélange d'oxygène et d'azote, dans des proportions que l'on trouve sensiblement les mêmes sur tous les points du globe. Il renferme, de plus, une très-petite quantité de gaz acide carbonique et une quantité variable de vapeur d'eau. L'air contient, en outre, mais en quantités à peine appréciables, quelques autres gaz ou vapeurs provenant de la décomposition des matières végétales et animales.

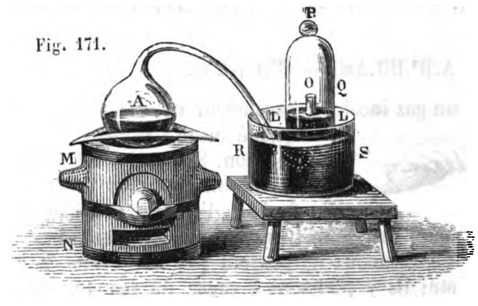
§ 95. Nous allons décrire les diverses méthodes par lesquelles on peut déterminer exactement la composition de l'air atmosphérique *.

* L'air était considéré par les anciens comme un des quatre éléments de la nature. Cette opinion erronée régna sans contestation jusque vers la fin du dix-huitième siècle.

Lavoisier a prouvé le premier, d'une manière incontestable, que l'air était un mélange de deux gaz doués de propriétés différentes, et il est parvenu à déterminer à peu près leurs proportions. Voici comment cet illustre chimiste décrit l'expérience mémorable par laquelle il est arrivé à ce résultat (*Traité élémentaire de Chimie*, t. I, p. 35, 2ᵉ édition).

« J'ai pris un matras de 36 pouces cubiques environ de capacité, dont le col était très-long et avait 6 ou 7 lignes de grosseur intérieurement; je l'ai courbé, comme on le voit, dans la figure 171, de manière qu'il pût être placé dans un fourneau MN, tandis que l'extrémité O de son col irait s'engager sous la cloche PQ placée dans un bain de mercure RS. J'ai introduit dans ce matras quatre onces de mercure très pur, puis, en suçant avec un siphon que j'ai introduit sous la cloche PQ, j'ai élevé le mercure jusqu'à LL; j'ai marqué soigneusement cette hauteur avec une bande de papier collé, et j'ai observé exactement le baromètre et le thermomètre.

Fig. 171.



« Les choses ainsi préparées, j'ai allumé du feu dans le fourneau MN, et je l'ai entretenu presque entièrement pendant douze jours, de manière que le mercure fût échauffé presque au degré nécessaire pour le faire bouillir.

« Il ne s'est rien passé de remarquable pendant tout le premier jour : le mercure, quoique non bouillant, était dans un état d'évaporation continuelle; il tapissait l'intérieur des vaisseaux de goutelettes, d'abord très-fines, qui allaient ensuite en augmentant, et qui, lorsqu'elles avaient acquis un certain volume, retombaient d'elles-mêmes au fond du vase, et se réunissaient au reste du mercure. Le second our, j'ai commencé à voir nager sur la surface du mercure de petites parcelles

Cette analyse se compose toujours de deux opérations que l'on exécute à part. La première a pour but de déterminer l'acide carbonique et la vapeur d'eau; par la seconde, on détermine la composition, en

rouges qui, pendant quatre ou cinq jours, ont augmenté en nombre et en volume, après quoi elles ont cessé de grossir et sont restées absolument dans le même état. Au bout de douze jours, voyant que la *calcination* du mercure (oxydation du mercure) ne faisait plus aucun progrès, j'ai éteint le feu et j'ai laissé refroidir les vaisseaux. Le volume de l'air contenu, tant dans le matras que dans son col et sous la partie vide de la cloche, réduit à une pression de vingt-huit pouces et à 19° du thermomètre, était, avant l'opération, de cinquante pouces cubiques environ. Lorsque l'opération a été faite, ce même volume, à pression et à température égales, ne s'est plus trouvé que de quarante-deux à quarante-trois pouces; il y avait eu, par conséquent, une diminution de volume d'un sixième environ. D'un autre côté, ayant rassemblé soigneusement les parcelles rouges qui s'étaient formées et les ayant séparées, autant qu'il était possible, du mercure coulant dont elles étaient baignées, leur poids s'est trouvé de quarante-cinq grains.

« L'air qui restait après cette opération et qui avait été réduit aux cinq sixièmes de son volume par la calcination du mercure n'était plus propre à la respiration ni à la combustion; car les animaux qu'on y introduisait y périssaient en peu d'instants, et les lumières s'y éteignaient sur-le-champ, comme si on les eût plongées dans de l'eau.

« D'un autre côté, j'ai pris les quarante-cinq grains de matière rouge qui s'était formée pendant l'opération; je les ai introduits dans une très-petite cornue de verre à laquelle était adapté un appareil propre à recevoir les produits liquides et aériformes qui pourraient se séparer : ayant allumé du feu dans le fourneau, j'ai observé qu'à mesure que la matière rouge était échauffée, sa couleur augmentait d'intensité. Lorsque ensuite la cornue a approché de l'incandescence, la matière rouge a commencé à perdre peu à peu de son volume, et en quelques minutes elle a disparu entièrement; en même temps il s'est condensé dans le petit récipient quarante et un grains et demi de mercure coulant, et il a passé sous la cloche sept à huit pouces cubiques d'un fluide élastique beaucoup plus propre que l'air de l'atmosphère à entretenir la combustion et la respiration des animaux.

« Ayant fait passer une portion de cet air dans un tube de verre d'un pouce de diamètre, et y ayant plongé une bougie, elle y répandait un éclat éblouissant; le charbon, au lieu de s'y consumer paisiblement comme dans l'air ordinaire, y brûlait avec flamme et une sorte de décrépitation à la manière du phosphore, et avec une vivacité de lumière que les yeux avaient peine à supporter.

« En réfléchissant sur les circonstances de cette expérience, on voit que le mercure, en se calcinant (en s'oxydant), absorbe la partie salubre et respirable de l'air; que la portion d'air qui reste est une espèce de mofette, incapable d'entretenir la combustion et la respiration. L'air de l'atmosphère est donc composé de deux fluides élastiques de nature différente, et, pour ainsi dire, opposée.

« Une preuve de cette importante vérité, c'est qu'en recombinant les deux fluides élastiques qu'on a ainsi obtenus séparément, c'est-à-dire les quarante-deux pouces de mofette ou air non respirable, et les huit pouces cubiques d'air respirable, on reforme de l'air en tout semblable à celui de l'atmosphère, et qui est propre à peu près au même degré à la combustion, à la calcination des métaux et à la respiration des animaux. »

Lavoisier ajoute que la proportion du gaz respirable trouvée par son expérience est probablement un peu trop faible, parce qu'on ne parvient pas à la combiner entièrement au mercure.

oxygène et azote, de l'air débarrassé de son acide carbonique et de sa vapeur aqueuse.

La figure 172 représente l'appareil à l'aide duquel on détermine

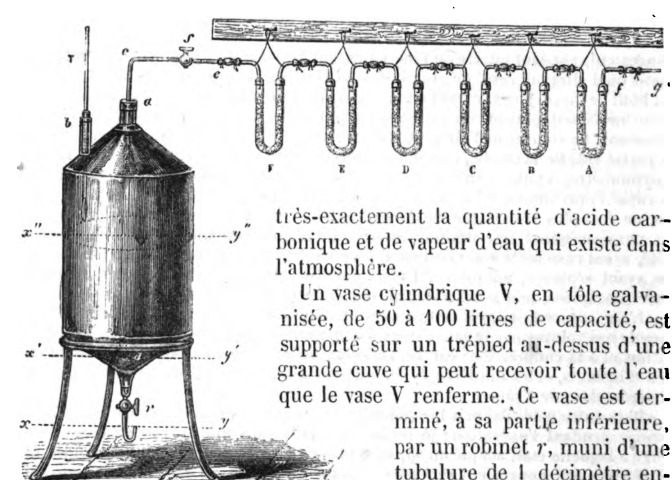


Fig. 172.

très-exactement la quantité d'acide carbonique et de vapeur d'eau qui existe dans l'atmosphère.

Un vase cylindrique V, en tôle galvanisée, de 50 à 100 litres de capacité, est supporté sur un trépied au-dessus d'une grande cuve qui peut recevoir toute l'eau que le vase V renferme. Ce vase est terminé, à sa partie inférieure, par un robinet *r*, muni d'une tubulure de 1 décimètre environ de longueur, et relevé à son extrémité. Deux tubulures *a* et *b* sont disposées sur ce vase. Dans la tubulure centrale *a*, on fixe hermétiquement, au moyen d'un bouchon métallique et de cire molle, un tube métallique *ad* ouvert aux deux bouts ; ce tube se recourbe en *c* et porte un robinet *s*. Dans la tubulure latérale *b* on maintient, avec un bouchon recouvert de cire molle, un thermomètre T dont le réservoir doit descendre vers le milieu du vase V.

On détermine très-exactement la capacité du vase V. A cet effet, on prend un ballon (fig. 173) de 10 litres environ de capacité, sur le col duquel on grave un trait horizontal *a*; on remplit ce ballon d'eau jusqu'au niveau *a*, et on le pèse. On vide ensuite l'eau, on donne au ballon un certain nombre de secousses, pour en détacher les dernières parties d'eau et on en prend de nouveau le poids. La différence des deux pesées donne la quantité d'eau que l'on a fait sortir du ballon. Il est facile de constater que, si l'on remplit plusieurs fois le ballon d'eau à la même température,

Fig. 173.

et si on le vide de la même manière, en donnant à la fin le même nombre de secousses, on trouve toujours le même poids P d'eau, à quelques décigrammes près.

On remplit complétement le vase V d'eau à la même température, on ajuste le thermomètre T, ainsi que le tube *ad*. Le robinet *s* étant ouvert, on ouvre le robinet *r*, et on fait couler l'eau dans le ballon (fig. 173), jusqu'au niveau *a;* on ferme alors le robinet *r*, et l'on vide le ballon absolument de la même manière que lorsqu'on l'a jaugé. On le replace de nouveau sous le robinet *r*, on le remplit encore jusqu'au niveau *a* et ainsi de suite, jusqu'à ce que le vase V soit entièrement vidé. On trouve ainsi que le ballon a été rempli entièrement un certain nombre de fois *n;* et, dans la dernière opération, s'il ne se remplit pas complétement, on pèse l'eau qu'il renferme. Je suppose que l'on trouve un poids d'eau *p;* il est évident que le vase V renfermait un poids d'eau représenté par $n\,P + p$. Si l'eau se trouvait à la température de $+ 4°$, le poids $n\,P + p$, en kilogrammes, représenterait la capacité V du vase en litres. Mais cette eau se trouvera généralement à une température *t*, à laquelle elle présente une densité un peu moindre qu'à 4°; cette densité δ, pour une température quelconque *t*, se trouve dans tous les traités de physique; la capacité du vase V en litres sera donc représentée par

$$V = \frac{nP + p}{\delta},$$

Pour déterminer les quantités d'acide carbonique et de vapeur d'eau qui existent dans l'air, on remplit d'eau le vase V, et on attache à la tubulure *e* une série de tubes A, B, C, D, E, F. Les tubes A, B, E, F, sont remplis de pierre ponce grossièrement concassée et imbibée d'acide sulfurique concentré : les tubes C, D sont remplis de fragments de pierre ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse caustique; enfin, au dernier tube A, on adapte un long tube *fg* qui va chercher l'air au dehors du laboratoire, dans l'espace où on veut l'analyser.

Les tubes en U, renfermant la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique ou de potasse, sont bouchés des deux côtés avec de bons bouchons de liége traversés par des tubes de verre plus étroits et recourbés, comme le montre la figure 172. On a soin de recouvrir les bouchons avec de la cire à cacheter que l'on rend très-lisse. On est ainsi plus sûr que la fermeture est hermétique; et les bouchons, n'étant plus exposés à l'air, ne peuvent pas changer de poids, en absorbant ou abandonnant de l'humidité pendant le cours de l'expérience. Les tubes sont joints entre eux au moyen de petites tubulures

en caoutchouc que l'on serre fortement sur les tubes de verre avec des cordons de soie.

Les deux tubes A et B ont été pesés ensemble; on a pesé de même, ensemble, les trois tubes C, D et E. Quant au tube F, on n'a pas besoin de le peser, il reste toujours attaché à l'appareil, et il a seulement pour but d'éviter l'arrivée dans le tube E de la vapeur d'eau qui se dégage du vase V.

L'appareil étant ainsi disposé, on fait couler l'eau du vase V que l'on appelle un *aspirateur*. Cet écoulement ne peut avoir lieu qu'autant que des bulles d'air arrivent dans ce vase par le tube *ad;* l'écoulement de l'eau aura d'ailleurs lieu avec une vitesse constante, car il se fera sous la pression de la colonne d'eau comprise entre le niveau xy de l'orifice inférieur et le niveau $x'y'$ de l'orifice du tube *ad*. En effet, le tube *ad* est entièrement rempli d'air, et communique librement avec l'atmosphère, par l'ensemble des tubes A, B, C, D, E, F; par conséquent, dans toute la couche de niveau $x'y'$ qui passe par l'orifice *d*, il y a une pression égale à celle de l'atmosphère extérieure. Dans le plan xy, la pression qui tend à faire sortir l'eau est égale à la pression de l'atmosphère, augmentée de la pression produite par la colonne d'eau comprise entre les niveaux xy et $x'y'$. La pression qui s'oppose à l'écoulement de l'eau est celle de l'atmosphère extérieure; l'écoulement aura donc lieu sous la pression produite par la colonne d'eau comprise entre les niveaux $x'y'$ et xy, et sera d'autant plus rapide, pour une ouverture constante du robinet *r*, que la colonne d'eau entre xy et $x'y'$ sera plus haute.

L'écoulement de l'eau ayant lieu seulement sous la pression de la colonne comprise entre les niveaux xy et $x'y'$, tant que le niveau de l'eau sera, dans le vase V, au-dessus du plan $x'y'$, il est évident que cet écoulement sera rigoureusement constant. Mais il n'en sera pas de même pour l'entrée de l'air; celle-ci ira réellement en s'accélérant, à mesure que le niveau de l'eau descendra dans le vase V. Supposons que ce niveau soit arrivé dans le plan $x''y''$; la pression dans le plan $x'y'$ est égale à celle de l'atmosphère extérieure; à un moment quelconque elle fait équilibre à la force élastique du gaz qui se trouve dans la partie supérieure du vase V, et, de plus, au poids de la colonne liquide comprise entre les plans de niveau $x''y''$ et $x'y'$. Ainsi, en supposant le vase parfaitement cylindrique, à mesure que le niveau de l'eau descend d'une manière régulière, à cause de l'écoulement constant du liquide, l'air qui pénétrera dans l'appareil pendant une minute ira toujours en augmentant; car, non-seulement il devra remplir le vide, constamment égal, qui se fait par l'é-

coulement de l'eau, mais encore il devra augmenter constamment la force élastique de l'air intérieur, de telle sorte que cette force, ajoutée à la pression de la colonne liquide comprise entre les plans $x''y''$ et $x'y'$, qui va toujours en diminuant, fasse équilibre à la pression de l'atmosphère extérieure qui existe au niveau $x'y'$.

La régularité absolue du courant d'air qui traverse notre appareil n'est pas indispensable au succès de l'expérience qui nous occupe; nous devions cependant appeler l'attention sur cette circonstance; car cette régularité est nécessaire pour d'autres expériences, et il était utile de faire voir qu'on ne l'obtient pas par la disposition que nous venons de décrire.

L'air extérieur traverse donc, avant de pénétrer dans le vase V, la série des tubes A, B, C, D, E, F. Dans les deux tubes A et B il dépose son humidité, dans les tubes C, D son acide carbonique. Mais, comme le gaz qui arrive dans ces derniers tubes est complétement sec et que la dissolution de potasse caustique lui abandonne une quantité sensible de vapeur d'eau, on a eu soin de disposer, à la suite des tubes C et D, le tube E rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique qui retient cette petite quantité d'eau.

Lorsque l'aspirateur s'est entièrement vidé, on note la hauteur H du baromètre et la température t du thermomètre T. On détache les tubes en U, et on pèse de nouveau l'ensemble des tubes A, B, et l'ensemble des tubes C, D, E. L'augmentation de poids que ces deux systèmes de tubes ont subie pendant l'expérience donne, pour les tubes A et B, la quantité de vapeur d'eau, et pour les tubes C, D, E, la quantité d'acide carbonique existant dans l'air atmosphérique qui a traversé l'appareil. Il s'agit maintenant de déterminer le poids de cet air d'après les données de l'expérience.

Le volume d'air qui remplit l'aspirateur est V; mais cet air est saturé de vapeur à la température t. Désignons par f la force élastique maximum de la vapeur d'eau à cette température t. La force élastique de l'air sec qui a pénétré dans l'appareil est $H - f$; il a donc pénétré dans notre appareil une quantité d'air atmosphérique telle, qu'elle occupe, après avoir perdu complétement sa vapeur d'eau et son acide carbonique, un volume V, à une température t, et sous une pression $H - f$. Le poids P de cet air desséché et privé d'acide carbonique est donc

$$P = V.\ 1^{gr},2932 \cdot \frac{1}{1 + 0,00367.\ t} \cdot \frac{H - f}{0,760}.$$

Supposons que le poids de l'acide carbonique trouvé soit p, et que le poids de la vapeur d'eau soit p'; nous conclurons de notre expé-

rience qu'un poids $P + p + p'$ d'air atmosphérique, dans les conditions où nous l'avons analysé, renferme p d'acide carbonique, et p' de vapeur d'eau; et l'on pourra calculer, par une simple proportion, les quantités d'acide carbonique et d'eau qui se trouvent dans 100 parties de cet air atmosphérique.

Il est important que la pierre ponce placée dans les tubes soit en gros fragments, et qu'elle soit seulement imbibée du liquide, afin qu'un excès de ce liquide ne puisse s'accumuler à la partie inférieure des tubes en U. L'air extérieur doit traverser très-librement l'ensemble de ces tubes; car, sans cela, à la fin de l'expérience, l'air qui remplit l'aspirateur V pourrait avoir une force élastique notablement plus faible que l'air extérieur.

Nous avons relevé en l'air l'ajutage qui termine le robinet *r* pour que, à la fin de l'écoulement, la partie recourbée reste pleine d'eau, et qu'il ne puisse pas pénétrer, par le robinet *r*, d'air dans le vase V.

L'expérience a montré que l'air atmosphérique libre renferme des quantités d'acide carbonique qui varient de 4 à 6 dix-millièmes. Quant à la quantité de vapeur d'eau, elle varie entre des limites étendues, suivant la température de l'air et suivant son état de saturation.

§ 96. Supposons, maintenant, l'air privé de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau, et voyons comment on arrive à connaître les proportions d'oxygène et d'azote qu'il renferme. On peut y arriver par plusieurs procédés. Nous allons décrire les plus parfaits.

Plusieurs substances absorbent l'oxygène de l'air, même à la température ordinaire. Il suffira donc, pour faire l'analyse de l'air, d'introduire un certain volume d'air dans une cloche divisée, de mesurer ce volume très-exactement et dans des conditions déterminées, d'introduire la substance absorbante, et de la laisser séjourner dans la cloche jusqu'à ce que le volume du gaz ne diminue plus sensiblement; enfin de mesurer de nouveau avec une grande exactitude le volume restant, qui doit être de l'azote pur.

La substance absorbante qui convient le mieux pour cet objet est le phosphore. L'expérience se fait de la manière suivante :

On fond du phosphore sous l'eau, puis on le coule, toujours sous de l'eau à 40° environ, dans un moule à balles. On introduit dans la cavité du moule, pendant que le phosphore est encore liquide, un fil de platine contourné en boucle à son extrémité. On enlève le moule de l'eau tiède pour le plonger dans l'eau froide, qui solidifie le phosphore, et l'on obtient une petite balle de phosphore solidement fixée à l'extrémité du fil de platine.

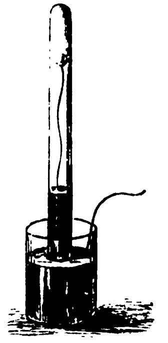
Cela fait, on introduit dans une cloche divisée, placée sur le mercure, un certain volume d'air que l'on mesure avec soin. Les parois intérieures de la cloche doivent être encore un peu humides. Bien qu'elles aient été essuyées avec du papier joseph, pour qu'il n'y reste plus de gouttes d'eau apparentes, l'air destiné à l'analyse y sera saturé d'humidité par le peu d'eau que lui abandonneront les parois de la cloche.

Soient t la température extérieure, H la hauteur du baromètre, f la tension de la vapeur d'eau qui correspond à la température t, et que l'on trouvera dans une petite table placée à la fin de ce volume.

Le volume V observé du gaz serait, s'il était sec, à la température de 0°, et sous la pression de $0^m,760$,

$$V \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 \cdot t} \cdot \frac{H - f}{0,760}.$$

On introduit dans le gaz la balle de phosphore (fig. 174), ce qui est facile, grâce au fil de platine auquel elle est attachée, et on l'y laisse séjourner jusqu'à ce que le gaz ne diminue plus de volume. Il faut pour cela un temps assez long, souvent plus de vingt-quatre heures. L'absorption marche plus vite en plaçant la cloche au soleil. Quand l'absorption est complète, on retire la balle de phosphore au moyen du fil de platine dont l'extrémité sort de la cloche, et on mesure de nouveau le volume du gaz restant, après qu'il a pris la température t' de l'air ambiant. Supposons que ce volume soit V', que la pression barométrique soit H', enfin, que la force élastique de la vapeur d'eau à saturation pour la température t' soit f'; le volume occupé par ce gaz privé de son humidité, à la température de 0° et sous la pression normale de $0^m,760$, sera


Fig. 174.

$$V' \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 \cdot t'} \cdot \frac{H' - f'}{0,760}.$$

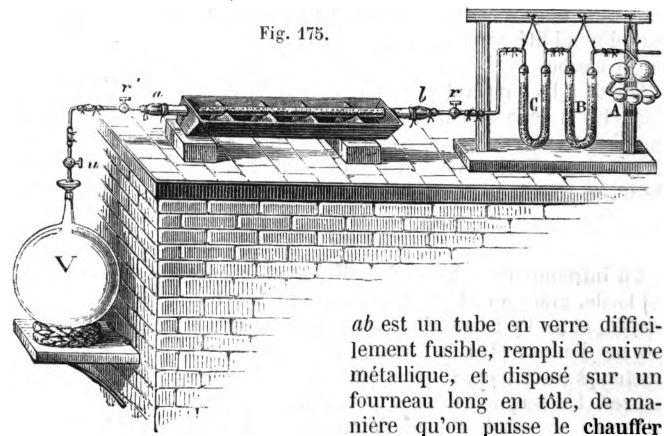
C'est donc là le volume de gaz azote qui se trouve dans un volume $V \cdot \frac{1}{1 + 0,00367 \cdot t} \cdot \frac{H - f}{0,760}$ d'air atmosphérique sec, privé de son acide carbonique : d'où l'on déduit immédiatement le volume d'azote et d'oxygène qui se trouvent dans 100 parties d'air atmosphérique.

On peut également employer, pour analyser l'air, des substances qui n'absorbent pas l'oxygène à la température ordinaire, mais qui, lorsqu'elles sont portées à une haute température, se combinent énergiquement avec ce corps. On peut même disposer l'expérience

de manière à peser, à la fois, l'oxygène qui s'est fixé sur la substance absorbante, et l'azote qui reste libre.

On dispose l'expérience de la manière suivante (fig. 175), qui permet d'atteindre à une grande exactitude :

Fig. 175.



ab est un tube en verre difficilement fusible, rempli de cuivre métallique, et disposé sur un fourneau long en tôle, de manière qu'on puisse le chauffer dans toute sa longueur. On adapte aux deux extrémités de ce tube, à l'aide de caoutchouc, les tubes à robinet *r* et *r'*.

L'extrémité *a* du tube est mise en communication avec un ballon V de 20 litres environ de capacité, portant un robinet *u*, et l'extrémité *b* communique avec une série d'appareils A, B, C.

L'appareil A, représenté plus en grand dans la figure 176, a pour but d'absorber l'acide carbonique de l'air. Cet appareil, dit *appareil à boules de Liebig*, du nom de l'habile chimiste qui a imaginé cette disposition ingénieuse, consiste en trois boules *b*, *c*, *d*, disposées sur un même axe, et deux boules *a*, *e*, placées sur un plan supérieur, et communiquant avec les premières par des tubes étroits. On introduit dans l'appareil une dissolution concentrée de potasse, de manière à remplir entièrement les trois boules inférieures. Si, alors, on aspire l'air lentement par le tube *g*, l'air extérieur pénètre en *f*, et traverse la dissolution de potasse, en passant sucessivement de la boule *b* dans la boule *c*, et de celle-ci dans la boule *d*; enfin, pour se rendre dans la boule *e*, il lui reste encore à traverser une nouvelle colonne de dissolution de potasse. Le gaz sé-

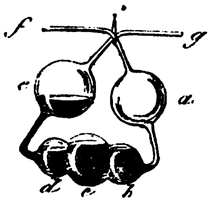


Fig. 176.

journe donc beaucoup plus longtemps au contact de la potasse qu'il ne le ferait s'il traversait une colonne liquide, rectiligne et non interrompue, et par suite il se trouvera dans des conditions plus favorables à l'absorption de l'acide carbonique.

Le tube B (fig. 175) est rempli de fragments de pierre ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse caustique; il est destiné à absorber les dernières parties de gaz acide carbonique qui auraient pu échapper à l'appareil A.

Enfin, le tube C, rempli de fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, a pour but de dessécher complétement l'air.

Cela posé, on fait le vide aussi complétement que possible dans le tube ab, et on ferme les deux robinets r et r'. On pèse ce tube vide d'air, on lui trouve un poids p. On fait de même le vide, aussi complétement que possible, dans le ballon V; on le pèse : soit P son poids.

On ajuste alors l'appareil et l'on chauffe au rouge le tube ab. On ouvre ensuite le robinet r'; l'air extérieur pénètre dans le tube ab après avoir traversé la suite des tubes A, B, C qui le dépouillent de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau; cet air abandonne son oxygène au cuivre métallique chauffé et l'azote reste seul. On ouvre alors le robinet u du ballon, et très-peu le robinet r, de façon que le gaz pénètre très-lentement dans le ballon V. On juge, au reste, facilement de la marche de l'aspiration, par les bulles qui traversent l'appareil à boules A; il faut que les bulles de gaz passent lentement et une à une. Lorsque le passage des bulles devient plus lent, ce qui arrive nécessairement à mesure que la différence entre la force élastique du gaz dans le ballon et celle de l'air extérieur diminue, on ouvre davantage le robinet r. A la fin de l'opération, on l'ouvre complétement. Aussitôt que l'aspiration s'arrête, on ferme les trois robinets r', r, u, on enlève les charbons et on démonte l'appareil.

On pèse le ballon V, soit P' son poids; $P' - P$ est évidemment le poids du gaz azote qui est entré dans le ballon.

On pèse de même le tube ab, soit p' son poids, $p' - p$ sera le poids de l'oxygène qui s'est fixé sur le cuivre métallique, augmenté de la quantité de gaz azote qui se trouve dans ce tube. Cette dernière quantité se détermine facilement en faisant de nouveau le vide dans le tube, et déterminant son poids p''; $p' - p''$ est alors le poids de l'azote que l'on a retiré avec la machine pneumatique, et $p'' - p$ le poids de l'oxygène qui s'est fixé sur le cuivre métallique. Nous trouvons donc, comme résultat final, un poids d'azote

$$(P' - P) + (p' - p'')$$

et un poids d'oxygène $p'' - p$

formant un poids d'air atmosphérique sec et dépouillé de son acide carbonique représenté par

$$(P' - P) + (p' - p'') + (p'' - p) = (P' - P) + (p' - p).$$

Il sera par conséquent facile de déterminer, par une proportion, les poids d'oxygène et d'azote qui entrent dans 100 parties en poids d'air atmosphérique; et, comme on connaît les densités de l'oxygène et de l'azote, on peut également en déduire la composition de l'air en volume.

§ 97. La pesée du ballon V exige quelques précautions particulières, si l'on veut obtenir des résultats parfaitement exacts. Cette pesée se fait nécessairement dans l'air; or, on sait qu'un corps plongé dans un fluide perd de son poids une partie égale au poids du fluide qu'il déplace. Le volume de l'air déplacé par le ballon est le même dans les deux pesées; si donc l'air présentait la même densité au moment des deux pesées, la différence $P' - P$ ne serait pas affectée par cette circonstance, et donnerait exactement le poids de l'azote qui est entré dans le ballon. Mais, si l'air a éprouvé un changement dans l'intervalle des deux pesées, par suite des variations de température ou de pression barométrique, le poids de l'air déplacé dans les deux pesées ne sera pas le même, et la différence $P' - P$ ne représentera plus exactement le poids de l'azote qui est entré dans le ballon. Il est difficile de calculer convenablement la correction qu'on doit apporter à la valeur trouvée de $P' - P$, mais on peut opérer de manière à se mettre à l'abri de cette cause d'erreur.

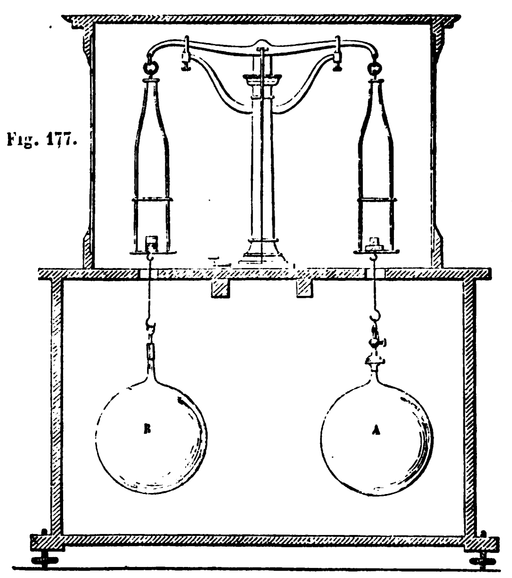
Les ballons de verre, et en général tous les appareils volumineux, doivent être pesés, en les accrochant, à l'aide d'une tige métallique, à un crochet fixé sous les plateaux de la balance (fig. 177). Au lieu d'équilibrer le ballon accroché sous l'un des plateaux, au moyen de poids ordinaires placés sur le second plateau, on l'équilibre à l'aide d'un second ballon hermétiquement fermé, et présentant exactement le même volume extérieur que le premier. On accroche ce second ballon sous l'autre plateau de la balance, de façon qu'il flotte dans la même couche d'air que le premier. Les deux ballons déplaçant le même volume d'air, il est clair que toutes les variations qui surviennent dans l'air les affectent exactement de la même manière, et que la différence de poids $P' - P$, trouvée entre les deux pesées, sera indépendante de ces variations.

Il nous reste à indiquer comment on parvient à disposer deux ballons qui déplacent exactement le même volume d'air.

Pour cela, on commence par déterminer rigoureusement le volume de l'air déplacé par le ballon A, qui doit servir à l'expérience.

A cet effet, on remplit complétement ce ballon d'eau, et on le pèse plongé dans de l'eau ayant exactement la même température que celle qui le remplit. Le poids apparent du ballon plein d'eau est assez peu considérable pour qu'il puisse être déterminé en l'attachant sous un des plateaux. On retire le ballon de l'eau, et on le pèse de nouveau, mais dans l'air, après l'avoir essuyé à l'extérieur.

Fig. 177.



On se sert, pour cette seconde pesée, d'une forte balance commune, suffisante pour cet objet, car elle permet de déterminer son poids à un gramme près. La différence entre les deux pesées donne évidemment le poids de l'eau déplacée par le volume extérieur du ballon.

On choisit un second ballon B ayant à peu près la même capacité que le ballon A, on détermine le poids de l'eau que déplace son volume extérieur, en opérant comme pour le premier. Supposons que le volume extérieur de ce second ballon soit un peu plus petit que celui du premier qui est garni de sa monture à robinet; nous adapterons sur le col du ballon B, avec du mastic ordinaire à la résine, une monture métallique composée d'un manchon en laiton terminé par un crochet destiné à attacher le ballon sous le plateau de la

balance. Supposons que le poids de l'eau déplacée par cette monture, ajouté au poids que nous avons trouvé précédemment pour l'eau déplacée par le volume extérieur du ballon B, soit encore plus faible de *n* grammes que le poids de l'eau déplacée par le ballon A, il suffira d'accrocher au ballon B un petit tube de verre, fermé aux deux bouts, qui déplace précisément *n* centimètres cubes d'eau. Quelques tâtonnements suffisent pour obtenir un tube qui satisfasse à cette condition.

Si le ballon B est, avec sa monture, beaucoup plus léger que le ballon A, on y introduit, avant de le fermer hermétiquement, une certaine quantité de mercure, de façon qu'il suffise de l'addition d'un faible poids pour qu'il fasse équillibre au ballon A. La figure 177 représente les deux ballons accrochés sous les plateaux d'une balance de Fortin. Il est bon que la balance soit portée sur une armoire en bois mince qui préserve les ballons des courants d'air. On est plus sûr ainsi qu'ils nagent tous deux dans des couches d'air ayant la même température, et qu'ils ne sont pas influencés d'une manière inégale par la présence de l'expérimentateur. On peut d'ailleurs observer les oscillations de la balance de loin avec une lunette.

§ 98. L'analyse de l'air atmosphérique peut se faire également avec beaucoup d'exactitude au moyen de l'eudiomètre.

On introduit dans l'eudiomètre, dont les parois humides ont été seulement essuyées, un certain volume V d'air atmosphérique : la température est t, la pression barométrique H, et la force élastique de la vapeur à saturation est f à la température t. Le volume de l'air sec serait donc à 0°, et sous la pression de $0^m,760$,

$$V.\frac{1}{1+0,00367.t}.\frac{H-f}{0,760}=V_0.$$

On introduit alors un volume de gaz hydrogène, un peu moindre que celui de l'air, et on mesure de nouveau le volume V′ du gaz; la température et la pression n'auront pas changé sensiblement dans l'intervalle des deux mesures, et on obtiendra, en général, les mêmes valeurs de t, de H et de f. Mais supposons, pour plus de généralité, que ces quantités soient devenues t', H′, f'; le volume du mélange gazeux sec serait, à 0°, et sous la pression normale de $0^m,760$,

$$V'.\frac{1}{1+0,00367.t'}.\frac{H'-f'}{0,760}=V'_0.$$

$V'_0 - V_0$ sera donc le volume de l'hydrogène sec dans les conditions normales.

On fait passer l'étincelle électrique; l'oxygène de l'air brûle un volume double du sien de gaz hydrogène, et le produit de la combustion se condense à l'état d'eau liquide, dont le volume est négligeable par rapport au volume des gaz qui lui ont donné naissance. Lorsque l'eudiomètre s'est mis en équilibre de température avec l'air ambiant, on mesure le volume des gaz restants. Supposons que ce volume soit V'', la pression barométrique H'', la température t'', et que f'' soit la force élastique de la vapeur à saturation qui correspond à la température t'' : le volume du mélange gazeux sec sera, à 0°, et sous la pression de 0m,760,

$$V'' \cdot \frac{1}{1+0{,}00367 \cdot t''} \cdot \frac{H''-f''}{0{,}760} = V''_0.$$

$V'_0 - V''_0$ est donc le volume des gaz hydrogène et oxygène secs, dans les conditions normales, qui se sont combinés.

$\frac{V'_0 - V''_0}{3}$ sera le volume d'oxygène,

$2\frac{V'_0 - V''_0}{3}$ sera le volume d'hydrogène.

Nous concluons de là qu'un volume V_0 d'air atmosphérique renferme un volume $\frac{V'_0 - V''_0}{3}$ d'oxygène et un volume $V_0 - \frac{V'_0 - V''_0}{3}$ d'azote.

L'analyse eudiométrique de l'air atmosphérique donne des résultats très-précis, lorsque cette analyse est faite avec les soins convenables. Mais, lorsqu'on désire obtenir une très-grande exactitude, il est convenable d'employer l'eudiomètre d'une construction particulière, que nous avons indiqué page 117, et que nous décrirons dans la quatrième partie de ce cours, lorsque nous traiterons de l'analyse des composés et des mélanges gazeux.

On a reconnu par un grand nombre d'analyses que l'air atmosphérique renferme moyennement en volume

Oxygène..........	20,93
Azote.............	79,07
	100,00

ou en poids

Oxygène..........	23,13
Azote.............	76,87
	100,00

L'air recueilli dans des localités très-éloignées et à différentes hauteurs dans l'atmosphère n'a présenté que des variations presque insensibles dans sa composition.

Il est très-facile de recueillir un petit volume d'air dans les localités où l'on veut connaître sa composition; il suffit de préparer quelques tubes de verre effilés aux deux bouts, et de la contenance de 30 à 40 centimètres cubes. On souffle dans ces tubes avec un soufflet l'air qu'on veut analyser, et l'on ferme ensuite les pointes effilées à la flamme d'une lampe à alcool ou d'une bougie, en prenant des précautions pour que les gaz de la combustion ne puissent pénétrer dans le tube. L'air renfermé dans ces tubes se conserve indéfiniment sans altération, et peut être analysé au laboratoire par les procédés eudiométriques.

§ 99. La grande constance que l'on remarque dans la composition de l'air a porté quelques chimistes à regarder l'air atmosphérique, non pas comme un mélange des deux gaz oxygène et azote, mais comme une véritable combinaison chimique de ces deux gaz. Nous allons exposer les principales raisons qui montrent que cette opinion est erronée, et que les gaz oxygène et azote sont simplement mélangés dans l'air atmosphérique.

L'expérience a montré que deux gaz se combinent toujours suivant des rapports simples en volumes. Or le rapport simple qui s'approche le plus de la composition que les analyses directes donnent pour l'air atmosphérique est le suivant :

$\frac{1}{5}$ d'oxygène......	ou oxygène......	20,00
$\frac{4}{5}$ d'azote......	azote.........	80,00
		100,00

Ces nombres s'éloignent beaucoup trop des résultats de l'analyse pour qu'il soit possible d'attribuer la différence aux erreurs de l'expérience; d'autant plus que les analyses de l'air, faites par les méthodes les plus variées, ont toujours conduit au même résultat.

Lorsque deux gaz se combinent, la combinaison a toujours lieu avec dégagement de chaleur; or il n'y a pas de changement de température appréciable lorsqu'on mélange les gaz azote et oxygène; et, si l'on mêle ces deux gaz dans des proportions qui constituent l'air, on obtient un mélange gazeux qui est identique, sous tous les rapports, avec le gaz de notre atmosphère.

Mais la preuve la plus convaincante que l'air est un simple mélange d'oxygène et d'azote nous est fournie par la manière dont l'air atmosphérique se comporte avec l'eau. Nous avons vu (§ 81) que l'eau qui a séjourné longtemps au contact de l'air renferme toujours une certaine quantité de gaz en dissolution, et nous avons décrit le procédé par lequel on peut séparer et recueillir ce gaz. Si l'air atmosphérique est un composé de gaz azote et oxygène, les gaz dissous

dans l'eau doivent présenter la même composition que l'air atmosphérique, c'est-à-dire renfermer

Oxygène........	20,9
Azote..........	79,1
	100,0

Si, au contraire, l'air n'est qu'un simple mélange des deux gaz, comme l'oxygène et l'azote n'ont pas la même solubilité, la composition des gaz dissous doit être différente de celle de l'air atmosphérique, et on peut même la calculer d'après la règle que nous avons indiquée (§ 81).

Admettons, pour plus de simplicité, que l'air soit formé de $\frac{1}{5}$ d'oxygène et de $\frac{4}{5}$ d'azote, les fractions de solubilité étant $\frac{1}{n'}$ pour le gaz oxygène et $\frac{1}{n}$ pour le gaz azote, les deux gaz devront se trouver en dissolution dans l'eau, suivant les rapports

$\frac{1}{5} \cdot \frac{1}{n'}$ d'oxygène

$\frac{4}{5} \cdot \frac{1}{n}$ d'azote;

or $\frac{1}{n'} = 0,046$, $\frac{1}{n} = 0,025$;

nous aurons donc dans le gaz dissous

Oxygène.....	$\frac{1}{5}$. 0,046.....	0,0092.....	31,5
Azote.......	$\frac{4}{5}$. 0,025....	0,0200.....	68,5
		0,0292	100,0

Or l'analyse directe du mélange gazeux retiré de l'eau a montré que ce gaz renfermait

Oxygène.......	32,0
Azote.........	68,0
	100,0

Ce qui s'accorde, aussi bien qu'on peut le désirer, avec la composition que nous avons calculée en nous fondant sur la loi de la solubilité des gaz, et en admettant que l'air atmosphérique est un mélange des deux gaz oxygène et azote.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 100. Nous connaissons aujourd'hui cinq combinaisons définies de l'azote avec l'oxygène :

1° Le protoxyde d'azote;
2° Le deutoxyde d'azote;
3° L'acide azoteux ou acide nitreux;
4° L'acide hypoazotique ou acide hyponitrique;
5° L'acide azotique ou acide nitrique.

Les quantités d'oxygène qui, dans ces cinq composés, sont combinées avec la même quantité d'azote, sont entre elles dans les rapports de 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Nous donnerons donc à ces composés les formules suivantes :

1° Le protoxyde d'azote.... AzO;
2° Le deutoxyde d'azote.... AzO^2;
3° L'acide azoteux... .... AzO^3;
4° L'acide hypoazotique.... AzO^4;
5° L'acide azotique........ AzO^5.

Deux de ces combinaisons sont acides · ce sont les acides azoteux et azotique; les trois autres sont indifférentes. C'est au moyen de l'acide azotique que l'on prépare toutes les autres combinaisons de l'azote avec l'oxygène; il est donc convenable de commencer leur étude par celle de cet acide.

Acide azotique, AzO^5.

§ 101. On prépare l'acide azotique en chauffant le salpêtre, ou azotate de potasse, avec de l'acide sulfurique concentré. L'acide azotique est un acide plus faible et plus volatil que l'acide sulfurique; il est chassé de sa combinaison, et il passe à la distillation. L'azotate de potasse porte aussi le nom de *nitre*, et l'on a donné, primitivement, à l'acide azotique le nom d'*acide nitrique*. Ce nom est encore aujourd'hui assez généralement adopté, bien qu'il ne soit pas en harmonie avec nos règles de nomenclature chimique.

L'acide azotique le plus concentré qu'on obtient ainsi renferme encore 14 pour 100 d'eau ; il a une densité de 1,522, il bout à 86°. Si l'on ajoute à cet acide une petite quantité d'eau, et si l'on soumet le mélange à la distillation, les premières portions qui passent renferment plus d'acide réel que le liquide qui reste dans la cornue. Si l'on suit la marche d'un thermomètre plongé dans le liquide bouillant, on voit que sa température monte continuellement, jusqu'à ce qu'elle ait atteint 123°. A partir de ce moment la température reste stationnnaire, et le liquide qui distille présente une composition constante : il renferme 40 pour 100 d'eau.

Si l'on ajoute, au contraire, beaucoup d'eau à l'acide le plus concentré, et si l'on soumet ce nouveau mélange à la distillation, dans une cornue tubulée, munie d'un thermomètre, le thermomètre marquera d'abord environ 100°, mais la température s'élèvera successivement jusqu'à 123°, et restera ensuite stationnaire jusqu'à la fin de la distillation. Les premières parties sont de l'eau presque pure;

les suivantes renferment une plus grande quantité d'acide; de telle sorte, que le liquide resté dans la cornue se concentre de plus en plus, jusqu'à ce qu'il ne renferme plus que 40 pour 100 d'eau. Or l'expérience a prouvé que tous les composés homogènes, qui ne se décomposent pas par l'ébullition, bouillent à une température constante sous la même pression. Lorsqu'un liquide présente ainsi une température constante pendant tout le cours de la distillation qu'il subit par une ébullition sous une même pression, on le regarde comme homogène et l'on dit que c'est *un composé à proportions définies*. Le liquide acide, formé par 60 pour 100 d'acide azotique réel, et 40 pour 100 d'eau, présente donc les caractères d'un composé à proportions définies. La densité de cet acide est 1,42.

Dans le premier hydrate de l'acide azotique, le rapport de l'oxygène de l'eau à l'oxygène renfermé dans l'acide réel est de 1 à 5 : sa formule est donc

$$AzO^5 + HO.$$

Dans le second hydrate, ce rapport est de 4 à 5, et la formule est

$$AzO^5 + 4HO.$$

§ 101 *bis*. On obtient l'*acide azotique anhydre* en traitant par le chlore de l'azotate d'argent bien sec, chauffé à 50 ou 60°; ce composé se change en chlorure d'argent, et des cristaux blancs, prismatiques, d'acide azotique anhydre se déposent sur les parois froides de l'appareil. L'oxygène de l'oxyde d'argent se dégage, ainsi que des vapeurs nitreuses et l'oxygène provenant de la décomposition d'une portion de l'acide azotique. Pour que cette préparation réussisse, il faut qu'il n'entre dans l'appareil ni bouchons, ni caoutchouc qui décomposeraient l'acide azotique.

L'acide azotique anhydre fond à 29°,5; il bout à 50°. A une température peu supérieure à son point d'ébullition, il se décompose en oxygène et acide hypoazotique.

§ 102. Le premier hydrate $AzO^5 + HO$ se congèle à —50°. Il est incolore quand il est pur; mais il est promptement altéré sous l'influence de la lumière, et il se colore en jaune. Dans cette circonstance, la lumière détermine la décomposition de l'acide azotique; il en résulte de l'oxygène et de l'acide hypoazotique, AzO^4, qui reste dissous dans l'acide non décomposé. L'acide azotique $AzO^5 + HO$ est donc une combinaison très-peu stable; elle se décompose aussi très-facilement par la chaleur, car il suffit de lui faire subir plusieurs distillations successives pour en décomposer une quantité fort notable. Si l'on fait passer les vapeurs de l'acide azotique à travers un tube de porcelaine fortement chauffé, l'acide se décompose com-

plétement en azote et en oxygène. Si le tube est moins chauffé, les produits de la décomposition sont de l'oxygène et de l'acide hypoazotique.

Lorsqu'on cherche à priver l'acide azotique $AzO^5 + HO$ de l'eau qu'il renferme, il se décompose en oxygène et en acide azoteux; c'est ce qui arrive lorsqu'on le distille avec 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré ou avec de l'acide phosphorique anhydre, qui ont tous deux une grande affinité pour l'eau.

L'acide azotique $AzO^5 + HO$ a une affinité marquée pour l'eau; il s'échauffe quand on le mêle avec ce liquide, et il répand des fumées à l'air humide. Cette dernière propriété a fait donner à cet hydrate le nom d'*acide azotique fumant;* elle tient à ce que l'acide azotique monohydraté $AzO^5 + HO$ a une tension de vapeur plus grande, à température égale, que les acides azotiques renfermant de plus fortes proportions d'eau. Il en résulte que, lorsque les vapeurs d'acide monohydraté arrivent dans l'air humide et qu'elles se sont combinées avec une nouvelle quantité d'eau, l'acide plus hydraté ne peut rester en entier à l'état de vapeur invisible dans l'air, et qu'une portion notable se précipite sous forme de brouillard.

Le second hydrate $AzO^5 + 4HO$ est beaucoup plus stable que le premier; il ne se décompose ni sous l'influence seule de la lumière, ni par des distillations répétées. En le distillant avec son poids environ d'acide sulfurique concentré, on peut lui enlever les $\frac{3}{4}$ de son eau, et le premier hydrate $AzO^5 + HO$ passe alors à la distillation. Il est convenable de ne pas mettre un grand excès d'acide sulfurique, car une portion notable d'acide azotique serait décomposée.

§ 103. L'acide azotique est facilement décomposé par un grand nombre de substances auxquelles il cède une portion de son oxygène. Le charbon, le soufre, le décomposent à la température de l'ébullition; beaucoup de métaux le décomposent à la température ordinaire. C'est un agent oxydant énergique que l'on emploie journellement dans les laboratoires.

L'acide azotique, au maximum de concentration, étant beaucoup moins stable que les acides plus étendus, on doit s'attendre à lui trouver une action oxydante beaucoup plus énergique. Cela est vrai, en effet, pour la plupart des substances : ainsi le soufre, le phosphore, le charbon, sont attaqués beaucoup plus vivement par le premier hydrate $AzO^5 + HO$ que par les acides plus étendus. Le contraire se présente, cependant, avec plusieurs métaux : ainsi le fer, l'étain, qui sont attaqués vivement par l'acide azotique un

peu étendu, ne manifestent pas de réaction sensible dans l'acide au maximum de concentration; l'attaque devient très-vive pour l'étain quand on ajoute une certaine quantité d'eau. Le fer, au contraire, conserve son brillant métallique, même après l'addition de l'eau. Le contact de l'acide fumant lui a donné la propriété de ne plus être attaqué par un acide qui l'attaquait vivement avant son contact avec l'acide fumant. On dit que le fer est devenu *passif;* cette propriété remarquable n'a pas encore été expliquée d'une manière satisfaisante.

L'acide azotique détruit la plupart des substances animales, il colore la peau en jaune; la laine prend également une teinte jaune quand on la met en contact avec cet acide. Cette propriété est utilisée dans la teinture.

§ 104. L'azote et l'oxygène peuvent se combiner sous l'influence de l'étincelle électrique, de manière à produire de l'acide azotique; il faut, pour cela, qu'il y ait de l'eau en présence, ou mieux, à la fois de l'eau et une base puissante. Pour le démontrer, on dispose un tube courbé en U (fig. 178), rempli de mercure, de façon que les deux extrémités ouvertes plongent dans deux verres séparés, remplis de mercure. On fait passer, à la partie supérieure du tube en U une certaine quantité d'air et un peu de potasse en dissolution; enfin on fait communiquer le mercure de l'un des verres avec le plateau d'une machine électrique que l'on tourne d'une manière continue, tandis que le mercure de l'autre verre communique avec le sol au moyen d'une petite chaîne en fer. On fait passer ainsi, à travers l'air du tube, une série d'étincelles électriques qui déterminent la combinaison de l'azote et de l'oxygène. Après le passage d'un grand nombre d'étincelles, la dissolution alcaline renferme une certaine quantité d'azotate de potasse.

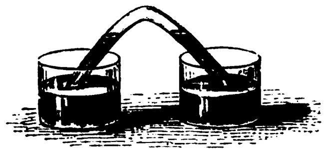


Fig. 178.

§ 105. Nous avons dit que l'on préparait l'acide azotique par la distillation du salpêtre avec l'acide sulfurique. Il se présente, dans cette préparation, plusieurs circonstances sur lesquelles nous devons insister.

La potasse forme avec l'acide sulfurique deux combinaisons : une combinaison neutre, et une combinaison acide. Cette dernière renferme deux fois plus d'acide sulfurique que la première. La combinaison neutre est anhydre, elle a donc pour formule $KO.SO^3$; la combinaison acide renferme, au contraire, une certaine quantité

d'eau qu'elle n'abandonne pas au-dessous de 200°; elle a pour formule $KO.2SO^3 + HO$ que l'on écrit ainsi $\begin{pmatrix} KO.SO^3 \\ HO.SO^3 \end{pmatrix}$; on la considère, dans ce dernier cas, comme un sel double formé par la combinaison du sulfate neutre de potasse $KO.SO^3$ avec le sulfate d'eau $HO.SO^3$.

Si l'on ajoute à 1 équivalent de salpêtre $KO.AzO^5$, 2 équivalents d'acide sulfurique monohydraté, 2 $(SO^3 + HO)$, il pourra se former $\begin{pmatrix} KO.SO^3 \\ HO.SO^3 \end{pmatrix}$ et $AzO^5 + HO$, ou $HO.AzO^5$, c'est-à-dire du bisulfate de potasse et de l'acide azotique monohydraté; c'est ce qui aura lieu, en effet, et il suffira d'une simple distillation pour isoler cet acide. Voici les proportions les plus convenables pour le succès de l'opération :

100 azotate de potasse....	46,61	potasse,
	53,39	acide azotique,
96,8 acide sulfurique....	79,1	acide sulfurique,
	17,7	eau,

qui donneront 62,29 d'acide azotique monohydraté.

Mais, si l'on ajoute seulement 1 équivalent d'acide sulfurique concentré, $HO.SO^3$, à 1 équivalent d'azotate de potasse, $KO.AzO^5$, la réaction devient beaucoup plus complexe; $\frac{1}{2}$ équivalent d'azotate de potasse se décompose seulement alors, donne $\frac{1}{2}$ équivalent d'acide azotique monohydraté, $\frac{1}{2}$ $(AzO^5 + HO)$, qui distille, et il reste dans la cornue $\frac{1}{2}$ équivalent de sulfate acide de potasse, $\frac{1}{2}$ $\begin{pmatrix} KO.SO^3 \\ HO.SO^3 \end{pmatrix}$, et $\frac{1}{2}$ équivalent d'azotate de potasse non décomposé, $\frac{1}{2}$ $(KO.AzO^5)$. Si on élève la température, il y a réaction entre le sulfate acide de potasse et l'azotate de potasse non décomposé; il se forme du sulfate neutre de potasse, et, par suite, $\frac{1}{2}$ équivalent d'acide azotique monohydraté devient libre; mais, comme la température à laquelle l'acide monohydraté se forme alors suffit pour le décomposer, on obtient seulement des vapeurs rutilantes et point d'acide azotique.

Dans les laboratoires, on prépare l'acide azotique fumant, en plaçant dans une cornue de verre parties égales de nitrate de potasse et d'acide sulfurique; l'acide doit être versé au moyen d'un entonnoir terminé par un long tube (fig. 179), afin qu'il ne coule pas sur les parois du col de la cornue, sans quoi il se mêlerait pendant la distillation un peu d'acide sulfurique à l'acide azotique. On engage le col de la cornue dans un matras (fig. 180) que l'on refroidit par un courant continu d'eau froide. Il ne doit pas entrer de bouchons dans la composition de l'appareil, car l'acide azotique concentré at-

taque vivement le liége, et celui-ci pourrait même prendre feu dans la vapeur de cet acide.

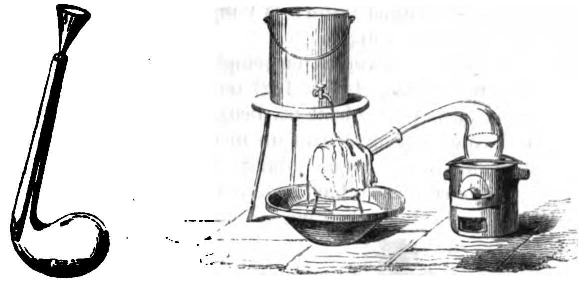


Fig. 179. Fig. 180.

Dans les premiers moments de la réaction, il se forme des vapeurs rutilantes qui proviennent de la décomposition des premières portions d'acide azotique qui deviennent libres. Ces portions d'acide azotique arrivent nécessairement en contact avec une grande quantité d'acide sulfurique concentré qui n'a pas encore exercé sa réaction ; elles doivent donc se décomposer en vapeurs nitreuses et en oxygène. En chauffant d'une manière convenable, la plus grande partie de l'acide azotique distille sans altération. La fin de l'opération est annoncée par des vapeurs rutilantes, abondantes, qui remplissent la cornue ; il faut alors arrêter la distillation et séparer le produit condensé dans le récipient. Cette nouvelle apparition des vapeurs nitreuses s'explique facilement : la presque totalité de l'azotate de potasse se trouve décomposée ; et, pour que l'acide sulfurique puisse réagir sur les dernières portions de ce sel, il faut que la matière de la cornue prenne une certaine fluidité qu'on ne parvient à lui donner que par une grande élévation de température ; température suffisante, dans tous les cas, pour décomposer les dernières parties d'acide azotique qui deviennent libres.

L'acide recueilli n'est pas pur ; il est coloré en jaune par de l'acide azoteux dissous, il peut renfermer également un peu d'acide sulfurique entraîné pendant la distillation. Pour le purifier, il faut l'agiter avec une petite quantité d'azotate de plomb réduit en poudre fine, puis le distiller dans une cornue ; on recueille à part les premières portions qui renferment l'acide azoteux, on change ensuite de récipient, et l'on recueille l'acide azotique pur. Il est bon d'arrêter l'opération avant que tout le liquide ait distillé, car les der-

nières portions peuvent renfermer un peu d'acide azoteux provenant de ce que les parois de la cornue, n'étant plus baignées par le liquide, peuvent s'échauffer jusqu'à la température qui amène la décomposition de l'acide azotique.

§ 105 *bis*. Dans les fabriques, on remplace la cornue de verre par un cylindre en fonte (fig. 181 et 182) terminé par deux fonds plats qui s'ajustent au moyen de boulons. Deux de ces cylindres sont disposés l'un à côté de l'autre dans un même fourneau, de manière que les deux fonds de chaque cylindre se trouvent sur les parois verticales du fourneau. Le fond antérieur porte, vers le haut, une tubulure *d* (fig. 182) que l'on engage dans une allonge recourbée par laquelle on amène les vapeurs dans une première bonbonne en grès à trois tubulures. Deux bonbonnes de cette espèce se trouvent ainsi placées l'une à côté de l'autre; chacune communiquant avec un des deux cylindres accouplés. Ces deux bonbonnes communiquent aussi l'une avec l'autre, au moyen d'un tube

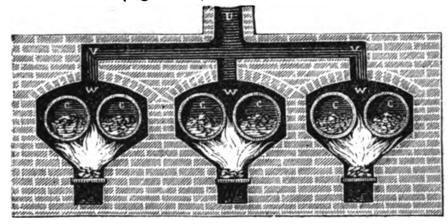


Fig. 181.

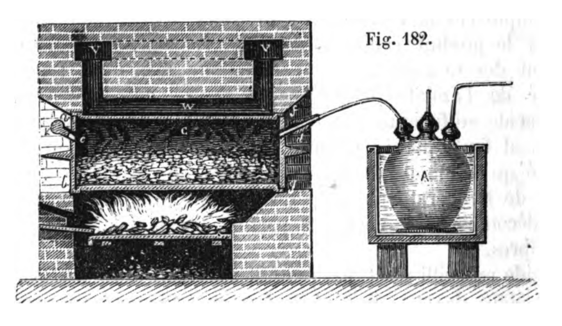


Fig. 182.

en grès recourbé qui réunit deux de leurs tubulures. Leurs troisièmes tubulures correspondent avec une série de bonbonnes à deux tubulures, placées les unes à la suite des autres.

Le fond postérieur des cylindres étant enlevé, on charge la quantité convenable de salpêtre, puis on remet le fond en place. L'acide sulfurique concentré est versé par un entonnoir en fonte E (fig. 183).

que l'on place sur une tubulure *c*, adaptée à la partie supérieure du fond; on ferme ensuite la tubulure avec un bouchon en terre cuite.

Lorsque les cylindres sont chargés, on lute les jointures avec de l'argile, et l'on chauffe aussi régulièrement que possible. L'opération terminée, on détache le fond postérieur du cylindre, et l'on sort le sulfate de potasse au moyen de crochets en fer.

E

Fig. 183.

L'acide condensé dans les premières bonbonnes est nécessairement le plus impur; il renferme beaucoup d'acide sulfurique entraîné dans la distillation. Cet acide impur est employé à la fabrication de l'acide sulfurique, ainsi que nous le verrons par la suite. Les bonbonnes suivantes renferment l'acide qu'on livre au commerce. Cet acide est plus ou moins concentré; il renferme une certaine quantité d'acide nitreux et souvent un peu de chlore provenant de ce que le nitre employé dans cette fabrication n'est pas toujours très-pur, et contient ordinairement des chlorures. Les dernières bonbonnes renferment un acide très-faible.

Les bonbonnes ne sont pas vides au commencement de l'opération. On place ordinairement, dans les premières, la dissolution acide très-étendue qui se trouve dans les dernières bonbonnes d'une opération précédente, et qui arrive ainsi à la concentration exigée dans le commerce. Dans les dernières, au contraire, on place de l'eau pure, afin d'obtenir une condensation complète des vapeurs nitreuses.

Aujourd'hui on remplace généralement dans les fabriques l'azotate de potasse par l'azotate de soude, qui revient à meilleur marché et qui donne, à poids égal, une plus grande quantité d'acide azotique. L'acide sulfurique que l'on emploie pour produire la décomposition de cet azotate ne doit pas marquer moins de 60°, car un acide plus faible attaquerait plus fortement le fer, qui s'oxyderait alors en décomposant l'eau (§ 69).

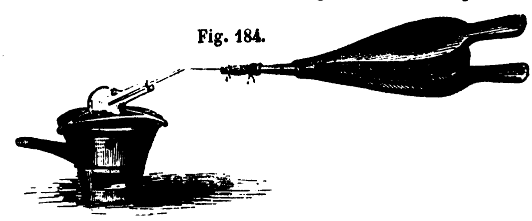
§ 106. L'acide azotique du commerce est suffisamment pur pour la plupart des usages du laboratoire. On a, cependant, quelquefois besoin d'un acide très-pur, pour les recherches analytiques, par exemple. Or, comme l'acide du commerce renferme ordinairement du chlore et de l'acide sulfurique, il suffit, pour le purifier, de l'agiter avec une petite quantité d'une dissolution concentrée d'azotate d'argent, puis de le distiller dans une cornue en verre. L'appareil que l'on emploie pour cette distillation est semblable à celui qui nous a servi pour la préparation de l'acide azotique (fig. 180).

§ 107. *Analyse de l'acide azotique.* — Pour déterminer la quan-

tité d'acide azotique réel que renferme un acide étendu d'eau, on procède de la manière suivante : on pèse exactement 10 grammes de cet acide dans un ballon de verre de 200 centimètres cubes environ de capacité, puis on y ajoute une certaine quantité d'eau. On pèse, d'un autre côté, très-exactement, 100 grammes d'oxyde de plomb bien sec et réduit en poudre fine, et l'on verse cet oxyde dans le ballon. L'oxyde de plomb se combine avec l'acide azotique, et l'eau devient libre. Il suffit donc de chauffer le ballon pour chasser complétement l'eau par la distillation.

Cette opération demande quelques précautions ; il faut maintenir le ballon incliné comme le montre la figure 184, afin qu'il ne puisse

Fig. 184.



pas y avoir projection de matière au dehors du vase. Lorsque la matière paraît sèche, on continue à chauffer, et l'on introduit jusqu'au centre du ballon un tube de verre attaché à la buse d'un soufflet. On souffle doucement, et le courant d'air emporte les dernières portions de vapeur d'eau. Il faut éviter de trop chauffer le ballon, car on risquerait de décomposer l'azotate de plomb. On est d'ailleurs prévenu de cette décomposition par l'apparition de vapeurs rutilantes.

Lorsque le ballon est refroidi, on le pèse, et, comme on connaît le poids du ballon vide, on en déduit le poids P de l'oxyde de plomb et de l'acide azotique anhydre. P — 100 est donc la quantité d'acide azotique anhydre contenu dans les 10 grammes d'acide étendu.

Ce procédé est fondé sur ce que l'oxyde de plomb est une base anhydre, et que l'azotate de plomb ne retient pas d'eau en combinaison. Il est clair, d'ailleurs, que le poids d'oxyde de plomb ajouté doit être plus grand que celui qui formerait, avec l'acide azotique, un azotate neutre ; car, autrement, l'acide azotique ne serait pas entièrement retenu, et une partie se dégagerait par volatilisation.

§ 108. On détermine la composition de l'acide azotique anhydre de la manière suivante :

On commence par chercher quel est le poids d'acide azotique qui est renfermé dans un poids connu d'azotate neutre de plomb cristal-

lisé. A cet effet, on pèse exactement 10 grammes d'oxyde de plomb, on verse dessus une quantité d'acide azotique telle, qu'après la transformation complète de l'oxyde de plomb en azotate, il reste un excès d'acide libre. On évapore et l'on dessèche complétement. Cette dernière opération peut être faite dans un petit ballon en verre, comme dans l'expérience (§ 107) par laquelle on détermine la quantité d'eau contenue dans l'acide hydraté. L'azotate neutre de plomb reste seul, on le pèse, soit P son poids; P — 10 est donc le poids d'acide azotique contenu dans un poids P d'azotate neutre de plomb. On trouve ainsi que 10 grammes d'azotate de plomb renferment

Oxyde de plomb.	6gr,747
Acide azotique.	3gr,253
	10gr,000

On prend, ensuite, un tube *ab* (fig. 185), en verre peu fusible, de

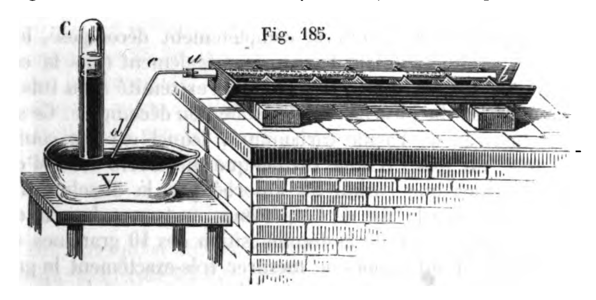


Fig. 185.

60 centimètres de longueur et de 12 millimètres de diamètre, fermé par un bout; on place au fond 10 grammes environ de bicarbonate de soude, et, par-dessus, une longueur de quelques centimètres de cuivre métallique. D'un autre côté, on pèse très-exactement 10 grammes d'azotate de plomb que l'on introduit dans le tube *ab*, immédiatement au-dessus de la couche de cuivre métallique; enfin, on achève de remplir le tube de tournure de cuivre. On adapte à l'extrémité ouverte *a*, au moyen d'un bouchon, un tube recourbé *acd* qui plonge dans une petite cuve à mercure V, et l'on dispose le tube *ab* sur un fourneau en tôle qui permet de le chauffer dans toute sa longueur.

Le tube *ab* est rempli d'air qu'il faut chasser de l'appareil. A cet effet, on approche quelques charbons de l'ex rémité fermée du tube; le bicarbonate de soude abandonne une portion de son acide carbonique qui chasse l'air et le force de se dégager à travers le mercure.

Il est facile de reconnaître si l'expulsion de l'air est complète; il suffit de recueillir une certaine quantité de gaz dans une cloche, et de voir si elle s'absorbe entièrement par une dissolution de potasse. Si l'absorption est complète, il est évident qu'il n'y a plus d'air dans l'appareil, et qu'il a été remplacé par de l'acide carbonique.

On ôte alors les charbons qui chauffent le bicarbonate de soude, et on porte à la chaleur rouge toute la partie antérieure du tube renfermant le cuivre métallique. On approche ensuite quelques charbons de la région qui renferme l'azotate de plomb, de manière à décomposer lentement ce sel, et l'on recueille les gaz qui se dégagent dans une grande cloche C, placée sur le mercure, et au bout de laquelle on a fait passer une certaine quantité d'une dissolution concentrée de potasse. Les produits volatils, provenant de la décomposition de l'azotate de plomb, passent sur le cuivre chauffé, qui s'empare complétement de leur oxygène, et l'azote arrive seul dans la cloche.

Lorsque l'azotate de plomb est complétement décomposé, le tube reste plein d'azote qu'il faut faire passer également dans la cloche. A cet effet, on chauffe une seconde fois l'extrémité *b* du tube, qui renferme encore du bicarbonate de soude non décomposé. Ce sel dégage de nouveau de l'acide carbonique, lequel expulse complétement l'azote du tube. L'acide carbonique qui arrive dans la cloche en même temps que l'azote est absorbé par la dissolution alcaline; de sorte qu'à la fin de l'expérience on trouve dans la cloche tout l'azote provenant de la décomposition des 10 grammes d'azotate de plomb. Il suffit alors de mesurer très-exactement le gaz recueilli. Dans ce but, on le transvase sur la cuve à eau dans une cloche graduée, et on mesure avec soin son volume saturé de vapeur d'eau, après avoir affleuré le niveau de l'eau dans la cloche au niveau général de la cuve. Soient :

V le nombre de centimètres cubes occupés par le gaz;

t sa température;

f la force élastique de la vapeur d'eau à $t°$;

H la hauteur du baromètre au moment de la mesure du gaz :

Le nombre V_0 de centimètres cubes, occupés par le gaz à la température de 0° et sous la pression normale de $0^{m},760$, sera

$$V_0 = V \cdot \frac{1}{1+0,00367.t} \cdot \frac{H-f}{0,760}.$$

Si ce volume était de l'air, il pèserait

$$V_0 . 0^{gr},001293,$$

mais, comme c'est du gaz azote, qui pèse moins que l'air dans le rapport de $\frac{0,9713}{1,0000}$, le poids de l'azote sera

$$p = V_0 . 0^{gr},001293 . 0,9713 = V_0 . 0^{gr},001256.$$

On déduit de cette expérience que 10 grammes d'azotate de plomb, ou $3^{gr},253$ d'acide azotique anhydre, contiennent $0^{gr},843$ d'azote.

On en conclut que 100 d'acide azotique renferment

Azote..........	25,93
Oxygène........	74,07
	100,00 ;

ou, en volume,

1	volume d'azote qui pèse.....	0,9713
$2\frac{1}{2}$	» d'oxygène »	2,7640
	Formant..........	3,7353

En effet, si l'on pose la proportion

3,7353 d'acide azotique : 0,9713 d'azote : : 100 d'acide azotique : x,

on trouve $x = 25,99$, qui est à très-peu près la proportion d'azote que l'on a trouvée, par l'expérience, dans 100 d'acide azotique.

Toutes les autres combinaisons de l'azote avec l'oxygène s'obtiennent facilement par la décomposition de l'acide azotique dans des conditions déterminées.

Protoxyde d'azote, AzO.

§ 109. Lorsqu'on attaque un métal par l'acide azotique, il se dégage du protoxyde ou du deutoxyde d'azote, suivant la nature du métal. Le zinc se dissout dans l'acide azotique étendu, en dégageant un mélange de protoxyde et de deutoxyde d'azote; mais, si on laisse ce mélange gazeux séjourner pendant quelque temps avec de la limaille de zinc ou de fer humide, le deutoxyde d'azote se décompose et se transforme en protoxyde, en abandonnant au métal une portion de son oxygène.

Nous avons un moyen beaucoup plus commode de préparer le protoxyde d'azote. On chauffe de l'azotate d'ammoniaque dans une petite cornue en verre (fig. 186*) munie d'un tube recourbé; la matière fond d'abord, puis elle entre en ébullition et dégage une grande quantité de gaz que l'on peut recueillir, soit sur le mercure, soit sur l'eau; il se condense en même temps de l'eau sur les parois de la cornue. On chauffe la cornue avec quelques charbons ou avec une

* Voir page 88, la figure 128.

lampe à alcool dont on règle la flamme, de manière à ne pas obtenir un dégagement de gaz trop rapide. L'azotate d'ammoniaque disparaît successivement, et, à la fin, d'une manière complète, en se transformant en protoxyde d'azote et en eau. L'azotate d'ammoniaque a pour formule $AzH^3HO.AzO^5$; par la chaleur, il se décompose en 2 équivalents de protoxyde d'azote, 2AzO, et 4 équivalents d'eau, 4HO. On a, en effet,

$$AzH^3.HO.AzO^5 = 2AzO + 4HO.$$

§ 110. Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, sans odeur ni saveur, ayant pour densité 1,527. Il se liquéfie à 0° sous une pression de 30 atmosphères environ. Un froid de 100° au-dessous de 0 lui fait prendre l'état solide.

Le protoxyde d'azote ne s'altère pas quand on le met en contact avec l'air.

Un charbon incandescent continue à brûler dans ce gaz, avec une vive lueur comme dans le gaz oxygène. Une allumette présentant quelques points en ignition se rallume lorsqu'on la plonge dans le protoxyde d'azote et brûle ensuite avec une flamme très-brillante. Cette propriété que nous avons donnée comme un caractère distinctif de l'oxygène peut donc faire confondre ce dernier gaz avec le protoxyde d'azote.

Le soufre, faiblement enflammé, s'éteint quand on le plonge dans un flacon rempli de gaz protoxyde d'azote; mais, lorsqu'il est enflammé sur une surface un peu considérable, sa combustion y devient très-vive.

Le phosphore brûle dans le protoxyde d'azote avec une lumière blanche très-brillante.

On voit, d'après cela, que la combustion des corps est plus vive dans le protoxyde d'azote que dans l'air atmosphérique; on ne s'en étonnera pas, si l'on fait attention que ce gaz renferme la moitié de son volume d'oxygène, tandis que l'air atmosphérique n'en renferme qu'un cinquième. Mais, dans l'air atmosphérique, l'oxygène et l'azote ne sont que mélangés, tandis que, dans le protoxyde d'azote, ils sont combinés; il faut donc qne le corps combustible se trouve dans des conditions où il puisse détruire cette combinaison; en général, pour qu'il continue à brûler dans le protoxyde d'azote, il faut qu'il soit porté à une plus haute température.

Nous avons vu que l'air atmosphérique n'entretenait la respiration des animaux que par l'oxygène qu'il renferme. Le phénomène de la respiration paraît consister essentiellement en une espèce de combustion des matières organiques par l'oxygène, combustion

qui donne lieu à de l'acide carbonique et à de la vapeur d'eau. Les fonctions essentielles de la respiration s'exécutent également dans une atmosphère de protoxyde d'azote, car certains animaux peuvent vivre plusieurs heures dans ce gaz. La combustion dans laquelle consiste la respiration est donc assez énergique pour décomposer le protoxyde d'azote. Cependant un séjour prolongé de l'animal dans ce gaz occasionne dans son économie des perturbations assez graves pour déterminer la mort.

Le protoxyde d'azote, respiré par l'homme, produit une espèce d'ivresse accompagnée, dit-on, de sensations agréables. Cette propriété a été reconnue dans les premiers temps de la découverte de ce gaz, et a fait donner au protoxyde d'azote le nom de *gaz hilariant*. Il est important, quand on veut faire cette expérience, d'employer du protoxyde d'azote très-pur, car ce gaz contient souvent un peu de chlore qui attaquerait vivement les organes de la respiration. Ce chlore provient de ce que l'azotate d'ammoniaque renferme quelquefois de petites quantités de chlorhydrate d'ammoniaque.

Nous avons dit que le protoxyde d'azote se liquéfiait à 0° sous une pression de 30 atmosphères. On parvient à préparer une quantité notable de protoxyde d'azote liquide, en comprimant le gaz dans un réservoir métallique très-résistant et enveloppé de glace fondante, à l'aide d'une pompe foulante. En ouvrant le robinet de ce réservoir, après avoir renversé celui-ci, une portion du liquide reprend l'état gazeux, mais refroidit tellement le reste, que celui-ci ne se volatilise pas et prend même, en partie, l'état solide, en formant une neige blanche. La partie liquide peut être recueillie dans un tube, et s'y conserver à cet état pendant plus d'une demi-heure.

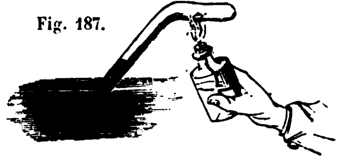
Lorsqu'on plonge un métal dans ce liquide, il produit un bruit semblable à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau. Le mercure produit le même effet et se congèle promptement en formant un métal semblable, par ses propriétés physiques, à l'argent. Le potassium, qui décompose facilement le protoxyde d'azote gazeux sous l'influence de la chaleur, ne s'altère pas au contact du protoxyde liquide. Le charbon, le soufre, le phosphore, l'iode, sont dans le même cas. Le protoxyde d'azote liquide sous la pression ordinaire de l'atmosphère présente une température très-basse, qu'on évalue à — 87°. Il descend à une température plus basse encore lorsqu'on le place sous le récipient de la machine pneumatique et qu'on fait rapidement le vide; une partie se congèle alors en neige blanche. Si l'on place, dans le protoxyde qui s'évapore dans le vide de la machine pneumatique, un petit tube scellé à la lampe et renfermant un peu

de protoxyde liquide, celui-ci se gèle et forme une masse solide d'une limpidité parfaite.

§ 111. L'analyse du protoxyde d'azote se fait facilement de la manière suivante :

On mesure un certain volume de gaz dans une cloche divisée, placée sur le mercure, et on le fait passer dans une cloche courbe ayant la forme de la figure 187. On porte un fragment de potassium, fixé à l'extrémité d'une tige de fer, dans la partie courbe de cette cloche, puis on le chauffe avec une lampe à alcool. Il se fait une vive incandescence, le potassium décompose le protoxyde d'azote, s'empare de son oxygène, et met l'azote en liberté. Au moment où la décomposition a lieu, il faut tenir fortement la cloche avec la main, sans quoi elle pourrait s'échapper et être lancée hors de la cuve. Lorsque la cloche courbe est refroidie, on fait repasser le gaz dans la cloche divisée, et l'on reconnaît que son volume n'a pas changé par la décomposition. On en conclut que le protoxyde d'azote renferme précisément son volume de gaz azote.

Fig. 187.



Si l'on retranche du poids d'un volume 1 de protoxyde d'azote ou de la densité de ce gaz.................. = 1,527
le poids d'un volume 1 d'azote ou sa densité...... = 0,972

il reste............ 0,555

qui est à très-peu près égal à $\frac{1,1056}{2} = 0,5528$, ou à la moitié de la densité du gaz oxygène.

1 volume de gaz protoxyde d'azote renferme donc

1	volume d'azote.....	0,972
$\frac{1}{2}$	» d'oxygène...	0,552
		1,524.

Et, si l'on pose la proportion

$$1,524 : 0,972 :: 100 : x,$$

x sera le poids de l'azote renfermé dans 100 grammes de protoxyde d'azote; on a ainsi

Azote............	63,77
Oxygène..........	36,23
	100,00

§ 112. L'analyse du protoxyde d'azote peut se faire également dans l'eudiomètre au moyen du gaz hydrogène. Je supposerai que nous ayons introduit dans l'eudiomètre

	100	divisions de protoxyde d'azote
	150	» de gaz hydrogène
Total....	250	

Faisons passer l'étincelle électrique, et mesurons de nouveau le volume du gaz; nous trouverons qu'il est réduit à 150 divisions; 100 divisions ont donc disparu. Si l'azote et l'oxygène étaient seulement mélangés, au lieu d'être combinés avec condensation, nous pourrions déduire la composition du gaz d'après le volume disparu, ainsi que nous l'avons fait dans l'analyse de l'air atmosphérique; mais cela n'est pas possible ici, et il faut déterminer directement la quantité d'hydrogène qui a servi à brûler l'oxygène du protoxyde. Cette quantité serait connue, si nous pouvions savoir quel est le volume de l'hydrogène qui reste dans nos 150 divisions de gaz après l'explosion. Pour déterminer ce volume, nous introduirons dans l'eudiomètre 50 divisions de gaz oxygène, ce qui fait en tout 200, et nous ferons passer l'étincelle électrique. Après l'explosion, il ne restera plus que 125 divisions de gaz; il en aura donc disparu 75, formées d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions qui constituent l'eau, c'est-à-dire 50 d'hydrogène et 25 d'oxygène.

Ainsi, dans les 150 parties de gaz qui nous restaient après la première étincelle électrique, il y avait 50 parties d'hydrogène, et par conséquent 100 parties d'azote. Or, comme nous avions mis, dès l'origine, 150 parties d'hydrogène, et que nous en retrouvons 50, il y en a donc eu 100 parties de brûlées par l'oxygène du protoxyde d'azote. 100 parties de ce gaz renferment, d'après cela,

100 parties d'azote
50 » d'oxygène.

Deutoxyde d'azote, AzO^2.

§ 113. On obtient ce composé en dissolvant les métaux dans l'acide azotique convenablement étendu. On prend ordinairement, pour cela, le cuivre ou le mercure. Le cuivre donne du deutoxyde d'azote pur, pourvu qu'on empêche la température de s'élever

pendant la réaction, et que l'on emploie l'acide suffisamment étendu.

L'opération s'exécute dans le même appareil que celui qui sert pour la préparation du gaz hydrogène. On place de la tournure de cuivre au fond d'un flacon A à deux tubulures (fig. 188) et on la recouvre d'une couche d'eau. Dans l'une des tubulures *a* on adapte un tube abducteur, et, dans l'autre *b*, un tube droit à entonnoir, servant de tube de sûreté, et par lequel on verse l'acide azotique successivement et par petites quantités. On peut recueillir le gaz sur le mercure ou sur l'eau. L'eau en dissout $\frac{1}{20}$ de son volume.

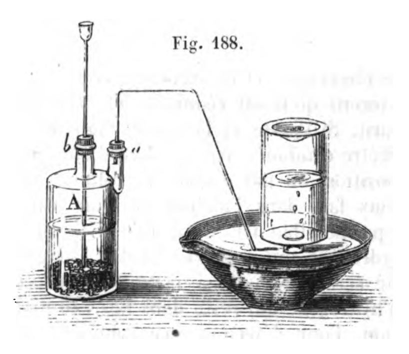


Fig. 188.

On obtient du deutoxyde d'azote très-pur en chauffant de l'azotate de potasse, $KO.AzO^5$, avec une dissolution de protochlorure de fer, FeCl, dans un excès d'acide chlorydrique

$$6FeCl + KO.AzO^5 + 4HCl = AzO^2 + 3\,(Fe^2Cl^3) + KCl + 4HO.$$

Pour faire cette préparation, on prend deux volumes égaux d'acide chlorhydrique; on chauffe l'un avec de la limaille de fer pour le transformer en protochlorure de fer que l'on ajoute ensuite au volume d'acide chlorhydrique mis de côté. C'est par ce mélange que l'on traite l'azotate de potasse.

§ 114. Le deutoxyde d'azote est un gaz incolore qui a subi jusqu'ici les plus fortes pressions sans se liquéfier. Sa densité est 1,039.

Il donne immédiatement des vapeurs rutilantes, quand on le mélange avec l'air; il absorbe, dans ce cas, de l'oxygène et se transforme en acide hypoazotique : ces vapeurs ont une réaction fortement acide.

Le deutoxyde d'azote n'a pas de réaction acide par lui-même; on le démontre facilement par l'expérience suivante : on recueille du deutoxyde d'azote dans une cloche, sur le mercure, et l'on fait passer dans cette cloche de la teinture de tournesol qui conserve sa couleur bleue. Mais, si l'on introduit quelques bulles d'oxygène, la teinture rougit immédiatement.

Une allumette présentant quelques points en ignition ne s'enflamme pas quand on la plonge dans une cloche remplie de deutoxyde d'azote; mais un charbon fortement incandescent y brûle avec un grand éclat.

Le phosphore peut être fondu dans le deutoxyde d'azote sans prendre feu; tandis que, dans l'air, il s'enflamme toujours dans cette circonstance. Mais le phosphore enflammé continue à brûler dans le deutoxyde d'azote avec une lumière beaucoup plus vive que dans l'air. Cette lumière est comparable à celle qui accompagne la combustion du phosphore dans l'oxygène.

Le soufre enflammé s'éteint dans le deutoxyde d'azote.

Le deutoxyde d'azote se comporte donc comme un corps moins facilement comburant que le protoxyde; et cependant, pour la même quantité d'azote, il renferme deux fois plus d'oxygène. Cela montre que l'azote et l'oxygène sont combinés avec beaucoup plus de force dans le deutoxyde d'azote que dans le protoxyde, puisqu'il faut des affinités plus énergiques pour en opérer la décomposition.

Le deutoxyde d'azote est absorbé par une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, qui prend ainsi une couleur brune très-foncée. On peut employer cette réaction pour séparer le protoxyde d'azote du deutoxyde.

Le deutoxyde d'azote se dissout en grande quantité dans l'acide azotique concentré, mais il y a décomposition réciproque; le deutoxyde enlève à l'acide azotique une portion de son oxygène, et les deux substances passent à l'état d'acide hypoazotique. La liqueur prend une couleur brune de plus en plus foncée, à mesure qu'il se forme une plus grande quantité d'acide hypoazotique. Lorsque l'acide azotique est plus étendu d'eau, il est plus stable, et il se décompose une quantité moindre d'acide. Enfin, lorsque l'acide azotique est très-étendu d'eau, lorsqu'il est très-*dilué*, il n'est plus décomposé par le deutoxyde d'azote.

Ces dissolutions d'acide hypoazotique dans de l'acide azotique plus ou moins concentré présentent des couleurs très-variables. Avec l'acide azotique monohydraté, on a un liquide brun; avec un acide un peu plus étendu, on a une dissolution jaune. L'acide ayant une densité de 1,35 prend une couleur verte; celui d'une densité de 1,25 devient d'un bleu clair; enfin, l'acide ayant une densité moindre que 1,15 ne se colore plus.

On fait ordinairement cette expérience de la manière suivante :

On adapte à un grand flacon à deux tubulures (fig. 189), dans

lequel on produit le deutoxyde d'azote, une série de flacons à trois tubulures, disposés comme le montre la figure. Un appareil de cette espèce porte le nom d'*appareil de Woolf**. Dans les deux pre-

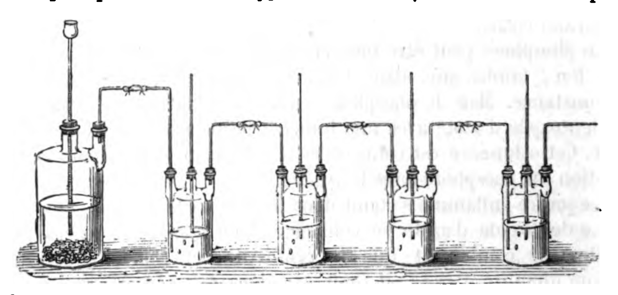


Fig. 189.

miers flacons on place de l'acide azotique au maximum de concentration; dans le troisième de l'acide azotique un peu plus étendu, ayant une densité de 1,45; dans le quatrième de l'acide à 1,35;

* Nous adaptons fréquemment à nos appareils de chimie des tubes disposés d'une manière particulière, et que l'on appelle *tubes de sûreté*. Ils ont pour but d'éviter les explosions des appareils, et d'empêcher le mélange des liquides renfermés dans les divers vases qui les composent. Nous allons donner la théorie de ces tubes.

Théorie des tubes de sûreté. — Supposons un ballon A (fig. 190), dans lequel on produit un dégagement de gaz chlore, par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse : soit une éprouvette B remplie d'une dissolution de potasse, sur laquelle nous voulons faire réagir le chlore, qui a pour elle une grande affinité. Nous amenons le chlore par le tube de dégagement *abc* au fond de l'éprouvette B. Tant que le chlore se dégage en abondance du ballon A, l'opération marche régulièrement, et des bulles de gaz traversent la dissolution de potasse. La force élastique du gaz, dans le ballon A, fait équilibre à la pression de l'atmosphère extérieure, laquelle s'exerce sur le niveau de la dissolution de potasse, augmentée de la pression qui est due à une colonne de dissolution de potasse, ayant pour hauteur la distance entre le niveau du liquide dans l'éprouvette et l'extrémité *c* du tube de dégagement. On mesure la pression de l'atmosphère extérieure par la hauteur H d'une colonne de mercure qui lui fait équilibre; en d'autres termes, par la hauteur du mercure dans le baromètre. La pression due à la hauteur *a'* de dissolution de potasse peut être exprimée par une colonne de mercure qui produirait une pression équivalente. Si nous désignons par *x* la hauteur de cette colonne,

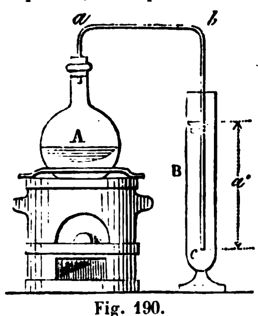


Fig. 190.

dans le cinquième de l'acide à 1,25; enfin, dans le sixième de l'acide à 1,10.

par d' et δ les densités, rapportées à l'eau, de la dissolution de potasse et du mercure, nous aurons évidemment

$$x\delta = a'd' \quad \text{d'où} \quad x = a'\frac{d'}{\delta}.$$

La force élastique du gaz dans l'intérieur du ballon sera donc exprimée par une colonne de mercure qui a pour hauteur $H + a'\frac{d'}{\delta}$.

Supposons que la production du gaz chlore vienne à s'arrêter dans le ballon A; soit parce que la quantité d'acide chlorhydrique que nous y avons mise se trouve épuisée, soit parce que le ballon s'est beaucoup refroidi, la dissolution de potasse renfermée dans le tube de dégagement *bc* va continuer à absorber le chlore contenu dans le ballon A; la force élastique du gaz va diminuer successivement dans l'appareil, et la pression constante de l'atmosphère, laquelle s'exerce à la surface du liquide de l'éprouvette, forcera ce liquide à s'élever dans le tube de dégagement *bc*. Si l'opérateur est présent, il peut sauver l'expérience en débouchant rapidement le ballon A; mais, s'il est absent, la dissolution de potasse montera bientôt jusqu'au sommet du tube de dégagement, et, l'absorption du chlore par la potasse continuant, la plus grande partie de la dissolution de potasse pourra passer dans le ballon A. On dit alors qu'il y a eu *absorption*, et l'opération est perdue.

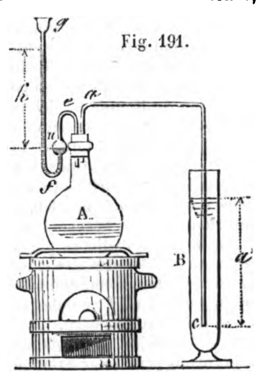


Fig. 191.

On rend impossible un accident de cette nature en adaptant, sur le ballon A et dans le même bouchon, un tube recourbé *efg* portant une boule *u* et ayant la forme représentée dans la figure 191. Cette forme a fait donner à ce tube le nom de *tube en S*. On verse dans ce tube une petite quantité du liquide qui exerce la réaction chimique dans le ballon A; ce sera de l'acide chlorhydrique dans l'expérience qui nous occupe. Lorsque l'opération marche régulièrement, et que les gaz se dégagent à l'extrémité *c* du tube abducteur, la force élastique du gaz intérieur est représentée par $H + a'\frac{d'}{\delta}$. L'acide chlorhydrique s'élèvera donc dans la branche *fg* du tube en S, jusqu'à ce que la colonne, soulevée au dessus du niveau du liquide dans la boule *u*, et dont nous représenterons la hauteur par *h*, fasse équilibre à la force élastique $H + a'\frac{d'}{\delta}$, diminuée de la pression H de l'athmosphère, car cette dernière pression s'exerce également sur le sommet de la colonne *h*. Si *d* représente la densité de l'acide chlorhydrique par rapport à l'eau, une colonne de mercure qui exercerait la même pression que la colonne *h* d'acide chlorhydrique serait exprimée par $h\frac{d}{\delta}$. On aura donc

$$h\frac{d}{\delta} = a'\frac{d'}{\delta} \quad \text{d'où} \quad h = a'\frac{d'}{d}.$$

Supposons maintenant que le dégagement du gaz s'arrête et que, par suite de

Le premier flacon se colore d'abord en brun; mais, comme le deutoxyde d'azote amène constamment de l'eau qui se condense

l'absorption du chlore par la dissolution de potasse, la force élastique du gaz dans le ballon A devienne moindre que celle de l'atmosphère, on va voir que, si les diverses parties de l'appareil ont des dimensions convenables, on n'aura plus à craindre qu'il y ait absorption de la dissolution de potasse dans le ballon A. En effet, à mesure que la force élastique du gaz dans ce ballon s'abaissera au-dessous de celle de l'atmosphère, la dissolution de potasse s'élèvera dans le tube *bc*; mais, en même temps, l'acide chlorhydrique descendra dans la branche *fg* du tube en S. Si le liquide atteint le point le plus bas *f*, avant que la dissolution de potasse atteigne le sommet *b* du tube de dégagement, l'air atmosphérique rentrera par le tube en S, et empêchera que la force élastique intérieure ne devienne plus faible. L'absorption sera donc devenue impossible et l'opération pourra être remise en train, en ajoutant de l'acide chlorhydrique, ou en élevant la température du ballon.

La boule *u* du tube en S a pour but d'éviter, par sa grande capacité relative, que le niveau du liquide ne s'élève beaucoup dans la branche *fe*, par suite de l'introduction du liquide contenu précédemment dans la branche *fg*; l'air s'introduit donc dans l'appareil lorsque la force élastique intérieure est devenue très-peu inférieure à celle de l'atmosphère.

Cette boule est utile aussi, parce qu'elle renferme la quantité de liquide nécessaire pour remplir complétement la branche *fg*, lorsque la force élastique du gaz intérieur devient beaucoup supérieure à celle de l'atmosphère. Cette force élastique ne peut d'ailleurs pas augmenter indéfiniment; elle ne peut surpasser la pression de l'atmosphère extérieure d'une quantité plus grande que celle qui fait équilibre à la colonne liquide que peut contenir la branche *fg*; car alors cette colonne serait lancée au dehors du tube, et le gaz intérieur communiquerait librement avec l'atmosphère.

Cette dernière circonstance se présente fréquemment dans l'expérience que nous avons prise pour exemple. Le tube *bc* se bouche souvent par le dépôt de matières cristallisées qui se forment dans la réaction du chlore sur la potasse. Le gaz continuant à se développer dans le ballon A, sa force élastique croît continuellement, s'il ne trouve pas d'autre issue, comme dans l'appareil de la figure 190, et bientôt cette force devient assez considérable pour faire éclater le ballon.

Avec l'addition du tube en S, ce danger ne sera pas à craindre; c'est donc avec raison que l'on a donné à ce tube le nom de *tube de sûreté*.

Le tube en S a encore une autre utilité. Il permet d'ajouter successivement et à mesure du besoin l'acide chlorhydrique nécessaire à l'expérience, sans être obligé de déboucher le ballon.

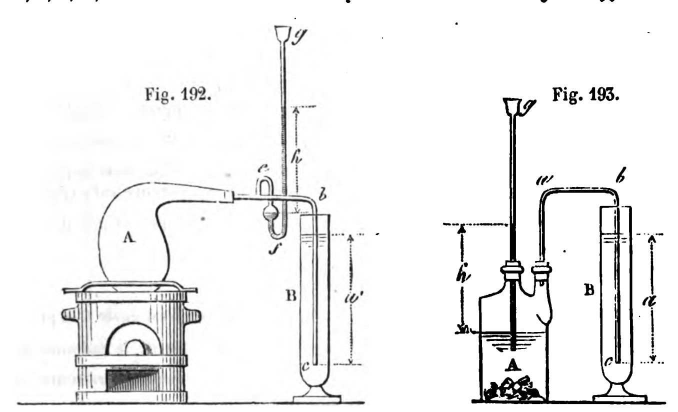
Lorsque le vase dans lequel se développe le gaz est une cornue à une seule ouverture, on emploie un tube abducteur sur lequel se trouve soudé un tube en S, disposé comme le montre la fig. 192. Ce tube ne sert alors que comme tube de sûreté et pour éviter l'absorption; on ne peut plus l'utiliser pour introduire les liquides nécessaires à la réaction. Cette disposition de tube porte le nom de *tube de Welter*, du nom du chimiste qui l'a imaginée. On peut placer dans ce tube un liquide quelconque qui n'exerce pas d'action chimique sur le gaz.

Le vase employé pour la réaction chimique est souvent un flacon à deux tubulures (fig. 193), comme dans la préparation du gaz hydrogène ou dans celle du deutoxyde d'azote. On emploie alors, comme tube de sûreté, un simple tube droit, surmonté d'un entonnoir et qui descend d'une petite quantité dans le liquide.

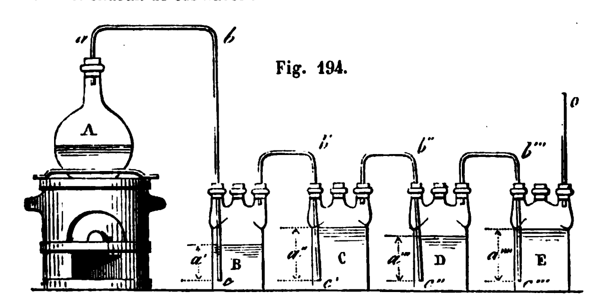
Supposons maintenant que l'on veuille faire passer un même gaz, successivement, à travers une série de flacons renfermant des dissolutions, différentes ou identiques, qui peuvent l'absorber; on emploiera la disposition représentée

dans ce premier flacon, l'acide qu'il renferme change successivement de couleur. Le second flacon prend une couleur brune; le

(fig. 194). A est le ballon où se produit le chlore, et les flacons à trois tubulures B, C, D, E, renferment les dissolutions qui doivent absorber le gaz. Supposons



que le dégagement du chlore soit tel, que des bulles de gaz traversent les liquides des quatre flacons, et cherchons quelle est la force élastique que le gaz possède dans chacun de ces flacons.



La pression de l'atmosphère s'exerce librement, par le tube o ouvert aux deux bouts, à la surface du liquide contenu dans le flacon E. Le gaz du flacon E a donc une force élastique égale à celle de l'astmosphère extérieure, que nous supposons représentée par une colonne H de mercure.

Dans le flacon D, la pression qui s'exerce à la surface du liquide est égale à la pression H qui existe dans le flacon F, augmentée d'une colonne de mercure faisant équilibre à la colonne a'''' du liquide E, que le gaz doit déprimer dans le tube de dégagement, pour sortir par l'orifice c''''. Si d'''' représente la densité, par

troisième devient jaune; le quatrième vert; le cinquième bleu; le sixième reste incolore.

rapport à l'eau, du liquide E, la colonne de mercure qui fait équilibre à la colonne a'''' du liquide E est exprimée par $a''''\frac{d''''}{\delta}$. La force élastique du gaz du flacon D est donc exprimée par

$$H+a''''\frac{d''''}{\delta}.$$

Dans le flacon C, la pression, qui s'exerce à la surface du liquide, est égale à la pression $H+a''''\frac{d''''}{\delta}$ du gaz dans le flacon D, augmentée de la colonne de mercure qui fait équilibre à la colonne a''' du liquide D, que le gaz doit déprimer pour passer du flacon C dans le flacon D. Cette colonne de mercure est exprimée par $a'''\frac{d'''}{\delta}$, si d''' est la densité du liquide D. La force élastique du gaz dans le flacon C est donc

$$H+a'''\frac{d'''}{\delta}+a''''\frac{d''''}{\delta}.$$

La pression qui s'exerce à la surface du liquide du flacon B est égale à la pression $H+a'''\frac{d'''}{\delta}+a''''\frac{d''''}{\delta}$ du gaz dans le flacon C, augmentée de la colonne de mercure qui fait équilibre à la colonne a'' du liquide C. Cette colonne de mercure est exprimée par $a''\frac{d''}{\delta}$, si d'' représente la densité par rapport à l'eau du liquide C. La force élastique de l'atmosphère du flacon B est donc exprimée par

$$H+a''\frac{d''}{\delta}+a'''\frac{d'''}{\delta}+a''''\frac{d''''}{\delta}.$$

Enfin, la force élastique du gaz dans le flacon A est égale à la force élastique du flacon B, c'est-à-dire à $H+a''\frac{d''}{\delta}+a'''\frac{d'''}{\delta}+a''''\frac{d''''}{\delta}+a''''\frac{d''''}{\delta}$, augmentée d'une colonne de mercure qui fait équilibre à la colonne a' du liquide B. Cette colonne de mercure est exprimée par $a'\frac{d'}{\delta}$, d' étant la densité par rapport à l'eau du liquide B. La force élastique du gaz dans le ballon A est donc exprimée par

$$H+a'\frac{d'}{\delta}+a''\frac{d''}{\delta}+a'''\frac{d'''}{\delta}+a''''\frac{d''''}{\delta}.$$

Ainsi le dégagement du gaz ayant lieu librement à travers les liquides des flacons B, C, D et E, nous aurons pour les forces élastiques du gaz :

Dans le flacon E.................. H

» » D.............. $H+a''''\frac{d''''}{\delta}$

» » C................ $H+a'''\frac{d'''}{\delta}+a''''\frac{d''''}{\delta}$

» » B................ $H+a''\frac{d''}{\delta}+a'''\frac{d'''}{\delta}+a''''\frac{d''''}{\delta}$

Dans le ballon A................ $H+a'\frac{d'}{\delta}+a''\frac{d''}{\delta}+a'''\frac{d'''}{\delta}+a''''\frac{d''''}{\delta}$.

Supposons, maintenant, que la production du gaz vienne à s'arrêter dans le bal-

§ 115. L'analyse du deutoxyde d'azote se fait par le potassium dans une cloche courbe, de la même manière que celle du protoxyde

lon A, pendant l'absence de l'opérateur, l'absorption du gaz continuant à avoir lieu par les liquides des flacons B, C, D, E, le liquide du flacon B passera dans le ballon A, le liquide de C viendra dans B, celui de D ira en C; enfin le liquide du flacon E passera dans le flacon D. Toute l'opération sera donc manquée.

Si, au contraire, par suite des réactions chimiques, l'un quelconque des tubes de dégagement *bc*, *b'c'*, *b''c''*, *b'''c'''*, vient à se boucher, la force élastique du gaz augmentera indéfiniment dans l'appareil, et l'un des vases qui se trouvent en avant du tube bouché pourra éclater. Ce sera en général le ballon A qui fera explosion, parce qu'il présente le moins de résistance.

Ces dangers seront complétement évités, si nous donnons à

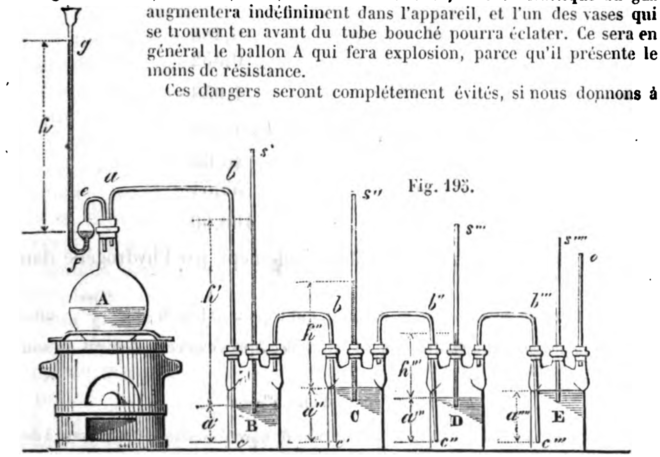


Fig. 195.

l'appareil la disposition de la figure 195, c'est-à-dire si nous adaptons sur le ballon A un tube en S de sûreté, et si nous plaçons sur les flacons, dans la troisième tubulure, des tubes droits de sûreté *s'*, *s''*, *s'''*, *s''''*, plongeant de petites quantités dans les liquides. Il est clair qu'il n'y aura plus de danger d'explosion; car, si les gaz intérieurs prennent des forces élastiques considérables, ils projetteront les liquides hors des tubes de sûreté, et les gaz communiqueront ensuite librement avec l'atmosphère.

Il ne pourra pas y avoir non plus d'absorption; car, si la force élastique dans l'un quelconque des flacons devient plus petite que celle de l'atmosphère extérieure, d'une quantité égale à celle qui fait équilibre à la petite colonne de liquide comprise entre le niveau du liquide dans le flacon à l'extrémité inférieure du tube de sûreté, l'air atmosphérique pénétrera dans le flacon par ce tube, et empêchera que la force élastique intérieure ne devienne plus faible. Les liquides ne pourront donc s'élever que de très-petites quantités dans les tubes de dégagement, et il ne pourra jamais y avoir absorption de liquide d'un flacon dans l'autre.

Les hauteurs h, h', h'', h''' des liquides, soulevés dans les tubes de sûreté, sont faciles à calculer.

La colonne h''' du liquide, soulevée dans le tube de sûreté du flacon D, équivaut à une colonne de mercure ayant pour hauteur $h'''\frac{d'''}{\delta}$; elle fait d'ailleurs équilibre à

d'azote. Après la décomposition, on trouve que le volume du gaz s'est réduit à la moitié. Ainsi 1 volume de deutoxyde renferme $\frac{1}{2}$ volume d'azote.

En retranchant de la densité du deutoxyde...... $=1{,}039$
la demi-densité du gaz azote $\frac{0{,}972}{2}$................ $=0{,}486$
il reste. . ... $0{,}553$

qui est à très-peu près la demi-densité $\frac{1{,}1056}{2}$ du gaz oxygène.

1 volume de deutoxyde d'azote renferme donc

$\frac{1}{2}$ vol.	d'azote.......	0,486
$\frac{1}{2}$ »	d'oxygène.....	0,552
		1,038

sans condensation, et sa composition en poids est

Azote.............	46,66
Oxygène........ ...	53,34
	100,00

L'analyse de ce gaz peut se faire également par l'hydrogène dans

la force élastique du gaz dans le flacon D, qui a pour valeur $H+a''''\frac{d''''}{\delta}$, diminuée de la pression H de l'atmosphère extérieure, qui s'exerce également au sommet de la colonne h''' ; on a donc

$$h'''\frac{d'''}{\delta}=a''''\frac{d''''}{\delta},\quad \text{d'où}\quad h'''=a''''\frac{d''''}{d'''}.$$

La colonne h'' du liquide, soulevé dans le tube de sûreté du flacon C, équivaut à une colonne de mercure qui a pour hauteur $h''\frac{d''}{\delta}$; elle fait équilibre à la force élastique du gaz dans le flacon C, diminuée de la pression de l'atmosphère extérieure. On a donc

$$h''\frac{d''}{\delta}=a'''\frac{d'''}{\delta}+a''''\frac{d''''}{\delta}\,;$$

$$\text{d'où}\qquad h''=a'''\frac{d'''}{d''}+a''''\frac{d''''}{d''}.$$

On verrait, en suivant le même raisonnement, que la hauteur h' du liquide dans le tube de sûreté du flacon B est représentée par

$$h'=a''\frac{d''}{d'}+a'''\frac{d'''}{d'}+a''''\frac{d''''}{d'}.$$

Enfin, la hauteur h, qui exprime la différence du niveau du liquide dans les deux branches du tube en S monté sur le ballon A, sera, en appelant d la densité, par rapport à l'eau, de la dissolution d'acide chlorhydrique,

$$h=a'\frac{d'}{d}+a''\frac{d''}{d}+a'''\frac{d'''}{d}+a''''\frac{d''''}{d}.$$

Il est évident que les tubes de sûreté, disposés sur les flacons, devront être d'autant plus longs qu'ils seront plus rapprochés du ballon A dans lequel se développe le gaz.

l'eudiomètre; on suit la méthode développée (§ 121) pour le protoxyde d'azote.

Acide azoteux, AzO^3.

§ 116. Il est difficile d'obtenir l'acide azoteux à l'état de pureté. On peut le préparer au moyen du composé suivant, l'acide hypoazotique, qui peut être considéré comme une combinaison de l'acide azotique avec l'acide azoteux, $AzO^5 + AzO^3$. On ajoute à de l'acide hypoazotique, refroidi dans un tube de verre, une quantité d'eau égale à celle qui formerait, avec l'acide azotique, l'hydrate $AzO^5 + 4HO$. Le liquide se sépare en deux couches : la couche inférieure, qui consiste en acide azoteux, est colorée en bleu foncé; la couche supérieure est verte; elle consiste en une dissolution d'acide azoteux dans le deuxième hydrate d'acide azotique $AzO^5 + 4HO$. L'acide azoteux est extrêmement volatil, car il bout vers 0°. Il est impossible, néanmoins, de le distiller sans altération; car il se change facilement en deutoxyde d'azote qui se dégage, et en acide hypoazotique qui reste. Si donc l'on chauffe doucement la couche inférieure d'acide azoteux dans une cornue, il se dégage beaucoup de deutoxyde d'azote, lequel entraîne un peu d'acide azoteux non décomposé que l'on peut condenser dans un récipient fortement refroidi; la température s'élève successivement dans la cornue depuis 0° jusqu'à 28°. Le liquide qui reste alors dans la cornue est de l'acide hypoazotique pur.

On obtient également l'acide azoteux isolé, en faisant passer, à travers un tube en U, refroidi dans un mélange réfrigérant, un courant de gaz composé de 4 volumes de deutoxyde d'azote, et 1 volume d'oxygène, provenant de gazomètres convenablement réglés. Le mélange réfrigérant doit être fait avec de la glace concassée et du chlorure de calcium cristallisé; il abaisse la température jusqu'à —40°. Un liquide bleu se condense dans le tube refroidi. Si l'oxygène se trouvait en plus grande proportion, il se formerait de l'acide hypoazotique; mais, même avec les proportions des deux gaz que nous venons d'indiquer, il se produit toujours une proportion considérable de ce dernier composé.

L'acide azoteux se forme souvent aussi quand on fait réagir de l'acide azotique sur des matières organiques telles que l'amidon; mais, dans ce cas, on l'obtient toujours mélangé de beaucoup d'acide hypoazotique.

L'acide azoteux se mêle avec l'eau très-froide; mais, aussitôt que la température s'élève un peu, il se décompose. Du deutoxyde d'azote se dégage et l'eau renferme de l'acide azotique.

L'acide azoteux peut être obtenu facilement en combinaison avec les bases. Lorsque l'on chauffe avec précaution de l'azotate de potasse dans une cornue de verre difficilement fusible, on reconnaît que, dans la première période de la décomposition, il ne se dégage que de l'oxygène ; c'est seulement plus tard, et à une température plus élevée, qu'il se dégage un mélange d'oxygène et d'azote. Pendant la première période de la décomposition, l'azotate de potasse, $KO.AzO^5$, se change en azotite de potasse, $KO.AzO^3$; de sorte que, si l'on arrête la décomposition au moment où le gaz qui se dégage renferme de l'azote, la matière restée dans la cornue consiste principalement en azotite de potasse. On traite cette matière par de l'alcool qui dissout l'azotite de potasse et laisse l'azotate non décomposé. En versant dans la dissolution de l'azotite de potasse une dissolution d'azotate d'argent, on obtient un précipité blanc d'azotite d'argent.

§ 117. La composition de l'acide azoteux peut se déduire de l'analyse de l'azotite d'argent, qui a pour formule $AgO.AzO^3$. On calcine 10 grammes d'azotite d'argent, il reste $7^{gr},013$ d'argent métalllique. Or, $7^{gr},013$ d'argent correspondant à $7^{gr},532$ d'oxyde d'argent qui existaient dans l'azotite, le poids de l'acide azoteux renfermé dans 10 grammes d'azotite d'argent est donc $2^{gr},468$.

Dans une autre expérience, on décompose dans un tube de verre 10 grammes d'azotite d'argent par le cuivre métallique, en opérant exactement comme nous l'avons dit pour l'analyse de l'azotate de plomb (§ 108), et l'on recueille l'azote qui se dégage.

On conclut de cette expérience que $2^{gr},468$ d'acide azoteux renferment :

Azote.	0,910
Oxygène.	1,558
	2,468;

par suite, 100 d'acide azoteux contiennent

Azote.	36,84
Oxygène.	63,16
	100,00;

cela donne 1	volume d'azote.	0,9713
1 ½	» d'oxygène. . .	1,6584
		2,6297.

Car, si l'on pose la proportion

$$2,6297 : 0,9713 :: 100 : x,$$

on trouve, pour la quantité d'azote renfermée dans 100 parties d'acide azoteux

$$x = 36,93,$$

qui diffère très-peu de la quantité que nous avons trouvée par l'expérience directe.

Acide hypoazotique, AzO^4.

§ 118. Nous avons vu (§ 105) que, dans la préparation de l'acide azotique, il se manifeste des vapeurs rutilantes, abondantes, au commencement et à la fin de l'opération. Cette circonstance se présente surtout quand on fait réagir un équivalent d'acide sulfurique concentré sur un équivalent d'azotate de potasse; la moitié de l'acide azotique, qui ne se dégage alors qu'à une température élevée, se decompose en acide hypoazotique et en oxygène; l'acide hypoazotique se dissout dans l'acide azotique monohydraté qui a distillé sans altération. Il suffit de distiller avec précaution l'acide azotique obtenu dans ces circonstances, et de refroidir beaucoup le récipient, pour séparer une quantité notable d'acide hypoazotique.

On obtient aussi ce produit sous la forme de vapeurs rutilantes, en mélangeant ensemble du deutoxyde d'azote avec un excès d'oxygène.

Mais la meilleure manière de préparer l'acide hypoazotique consiste à chauffer dans une cornue de verre peu fusible (fig. 196), ou de verre ordinaire, recouvert extérieurement d'argile, de l'azotate de plomb préalablement bien desséché afin de le priver de son eau hygrométrique, car il ne renferme pas d'eau combinée. On met cette cornue en communication avec un récipient convenablement refroidi, dans lequel l'acide hypoazotique se condense.

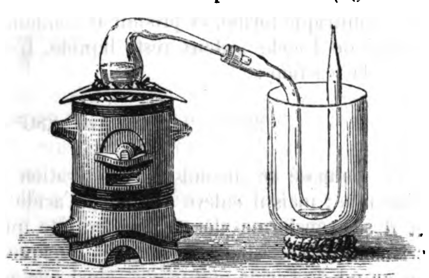


Fig. 196.

§ 119. L'acide hypoazotique est un liquide orangé, d'une densité

de 1,42. Il bout à + 28°, et se solidifie à — 1°,5. Sa vapeur est d'un rouge intense; la densité de cette vapeur est 1,62.

L'acide hypoazotique n'est pas un acide particulier, car il ne produit pas d'hypoazotate en se combinant avec les bases; il se forme toujours, dans ce cas, un mélange d'azotate et d'azotite; il est donc plus convenable de considérer cette substance comme une combinaison de l'acide azotique avec l'acide azoteux. On a, en effet, $2\,AzO^4 = AzO^5 + AzO^3$.

On peut regarder l'acide hypoazotique comme correspondant à l'acide azotique monohydraté dans lequel l'acide azoteux remplace l'équivalent d'eau. Nous avons vu, en effet (§ 116), que l'eau décompose l'acide hypoazotique; il se forme de l'acide azotique hydraté, et l'acide azoteux devient libre.

L'acide azoteux joue le rôle d'une base faible par rapport à plusieurs acides forts. Il se combine avec l'acide sulfurique et donne une combinaison cristallisée $AzO^3.2SO^3$, que l'on obtient de la manière suivante. On mêle ensemble, dans un tube préalablement étiré, de l'acide sulfureux liquide et de l'acide hypoazotique, puis on ferme le tube à la lampe. Au bout de quelques jours, on peut ouvrir le tube, les deux substances se sont combinées, et l'on peut chauffer le produit solide jusqu'à 200°, température à laquelle il entre en fusion. A une température plus élevée, il distille sans altération.

Dans cette expérience, l'acide hypoazotique, AzO^4, abandonne une portion de son oxygène à l'acide sulfureux, SO^2, qu'il change en acide sulfurique, SO^3, en passant lui-même à l'état d'acide azoteux, AzO^3; mais la moitié seulement de cet acide se combine avec l'acide sulfurique formé, et produit la combinaison $AzO^3.2SO^3$; l'autre moitié de l'acide azoteux reste liquide. L'équation suivante représente la réaction :

$$2SO^2 + 2AzO^4 = AzO^3.2SO^3 + AzO^3.$$

Ce composé se dissout sans altération dans l'acide sulfurique concentré; mais il enlève de l'eau à l'acide sulfurique plus aqueux, et il se transforme alors en un hydrate qui se dépose souvent en cristaux. Ces cristaux se forment quelquefois dans la fabrication en grand de l'acide sulfurique, ainsi que nous le verrons bientôt. Au contact de l'eau pure ou de l'acide sulfurique très-étendu, la combinaison se détruit et les acides sulfurique et azoteux deviennent libres.

La couleur de l'acide hypoazotique varie beaucoup avec la tempé-

rature; il est d'un rouge orangé à une température supérieure à 15°; à 0° il est jaune et à — 20° il devient presque incolore.

L'acide hypoazotique se décompose au contact de l'eau en acide azotique et en acide azoteux. Or nous avons vu que l'acide azoteux se dissolvait dans l'acide azotique en proportions variables suivant son état de concentration et qu'il donnait ainsi des liqueurs de couleurs très-diverses. Il en résulte que, si l'on décompose l'acide hypoazotique, en le mêlant à une petite quantité d'eau, il se forme de l'acide azotique monohydraté, $AzO^5 + HO$, qui dissout beaucoup d'acide azoteux et donne au liquide une couleur brune ou jaune. Si l'on augmente la proportion d'eau, l'acide azotique devient plus étendu et dissout moins d'acide azoteux; le liquide prend alors une couleur verte. Avec une quantité d'eau plus grande. la liquuer devient bleue. Enfin, en augmentant encore la proportion d'eau, la liqueur reste incolore. Dans tous les cas, il se dégage une quantité plus ou moins considérable de vapeurs rutilantes.

§ 120. *Analyse de l'acide hypoazotique.* — On place une certaine



Fig. 197.

quantité de cet acide dans un tube recourbé *efg*, étiré par les deux bouts comme le montre la figure 197. Ce tube a été pesé vide, on le pèse de nouveau après y avoir introduit le liquide, et en avoir fermé les deux extrémités à la lampe; l'augmentation de poids représente le poids de la substance introduite. On adapte une des extrémités effilées dans un tube *ab*, rempli de cuivre métallique, dont on a étiré l'extrémité *a*, et on l'y fixe au moyen d'un caoutchouc. On engage dans l'autre extrémité ouverte *b* un bouchon, muni d'un tube recourbé qui permet de recueillir les gaz sur une petite cuve à mercure. On chasse complétement l'air renfermé dans le tube *ab*, au moyen d'un courant d'acide carbonique venant d'un appareil (fig. 198), ajusté à l'extrémité effilée *a* du tube, avant que l'ampoule qui contient l'acide hypoazotique y soit adaptée. On chauffe alors au rouge le tube *ab*, et l'on détermine la rupture de la pointe effilée de l'ampoule, en l'appuyant à faux contre les

parois du tube *ab*. L'acide distille immédiatement, sa vapeur se décompose au contact du cuivre chauffé, et il se dégage du gaz azote que l'on recueille dans la cloche C. Pour décomposer les dernières traces de la substance, et faire passer tout l'azote dans la cloche, on fait communiquer l'appareil à dégagement d'acide carbonique (fig. 198) à l'autre extrémité de l'ampoule, au moyen d'un tube de caoutchouc; puis on casse cette extrémité. L'appareil se trouve ainsi traversé, dans toute son étendue, par un courant de gaz acide carbonique qui fait passer les dernières traces d'azote dans la cloche C. Ce gaz est mesuré avec les précautions que nous avons décrites pour l'analyse de l'azotate de plomb (§ 108).

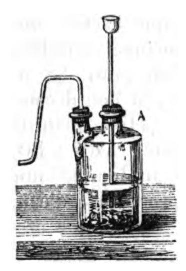


Fig. 198.

On trouvera ainsi que l'acide hypoazotique est composé de

Azote.........	30,43
Oxygène......	69,57
	100,00,

ou en volume

$\frac{1}{2}$ vol.	d'azote......	0,4856
1 »	d'oxygène....	1,1056
		1,5912,

formant 1 volume d'acide hypoazotique; car la densité de sa vapeur a été trouvée de 1,62 par l'expérience directe. Ce nombre est très-peu supérieur à la somme que nous venons d'obtenir. De plus, si nous posons la proportion

$$1,5912 : 0,4856 :: 100 : x,$$

nous avons, pour la quantité d'azote renfermée dans 100 parties d'acide hypoazotique,

$$x = 39,51,$$

qui diffère très-peu de celle que nous avons trouvée plus haut.

Récapitulation des combinaisons de l'azote avec l'oxygène.

§ 121. Arrêtons-nous maintenant quelques instants sur la composition des diverses combinaisons que l'azote forme avec l'oxygène.

Nous avons trouvé que ces combinaisons étaient composées de la manière suivante :

1° *Protoxyde d'azote.* 1 volume de gaz azote combiné avec $\frac{1}{2}$ volume de gaz oxygène, formant 1 volume de gaz protoxyde d'azote.

2° *Deutoxyde d'azote.* 1 volume de gaz azote combiné avec 1 volume de gaz oxygène, formant 2 volumes de gaz deutoxyde d'azote.

3° *Acide azoteux....* 1 volume de gaz azote combiné avec 1 $\frac{1}{2}$ volume de gaz oxygène. Nous ne savons pas quel serait le volume de l'acide azoteux à l'état gazeux, car on n'a pu encore l'étudier, à cause de sa très-facile décomposition.

4° *Acide hypoazotique.* 1 volume de gaz azote combiné avec 2 volumes de gaz oxygène, formant 2 volumes de gaz acide hypoazotique.

5° *Acide azotique...* 1 volume de gaz azote combiné avec 2 $\frac{1}{2}$ volumes de gaz oxygène. On ne sait pas quel serait le volume de l'acide azotique gazeux produit, car cet acide se décompose trop facilement pour qu'on ait pu déterminer la densité de sa vapeur.

Une première circonstance doit nous frapper, c'est que, dans tous ces composés, l'oxygène et l'azote sont combinés dans *des rapports extrêmement simples;* 1 volume d'azote prend $\frac{1}{2}$, 1, 1 $\frac{1}{2}$, 2 et 2 $\frac{1}{2}$ volumes de gaz oxygène. De plus, les volumes des corps composés gazeux, lorsqu'il est possible de les examiner à cet état, sont en rapports très-simples avec les volumes des gaz constituants. Nous trouvons donc ici une confirmation très-nette de la loi générale que nous avons énoncée plus haut (§ 85).

Dans le protoxyde d'azote, 1 volume d'azote, combiné avec un $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène, a produit 1 volume de protoxyde; ou, ce qui revient au même, 2 volumes d'azote et 1 volume d'oxygène ont produit 2 volumes de protoxyde; ainsi les 3 volumes des gaz composants se sont réduits à 2 volumes; il y a eu condensation de $\frac{1}{3}$.

De même dans l'acide hypoazotique : 1 volume d'azote et 2 volumes d'oxygène fournissent 2 volumes d'acide hypoazotique gazeux; la condensation est donc la même que pour le protoxyde d'azote.

Or nous avons vu (§ 84) que 2 volumes d'hydrogène se combinent avec 1 volume d'oxygène, et produisent 2 volumes de vapeur d'eau, c'est donc le même mode de condensation que dans les deux cas précédents.

Les chimistes ont été ainsi conduits, par analogie, à poser comme une loi que : *lorsque 2 volumes d'un gaz simple se combinent avec 1 volume d'un autre gaz simple, la combinaison gazeuse qui en résulte occupe 2 volumes.* Nous ne regarderons pas cette loi comme démontrée, puisqu'elle n'est fondée que sur trois exemples; mais nous aurons soin, lorsque l'occasion s'en présentera, d'indiquer les nouveaux exemples qui la confirment.

Dans le deutoxyde d'azote, 1 volume de gaz azote est combiné avec 1 volume de gaz oygène, et donne 2 volumes de gaz deutoxyde d'azote. Ainsi le volume du gaz formé est ici égal à la somme des volumes des gaz composants, et il n'y a pas de condensation. Nous aurons occasion, par la suite, de rencontrer des combinaisons de gaz simples à volumes égaux sans condensation, de sorte que nous admettrons, encore par analogie, jusqu'à ce que des faits bien constatés viennent nous démontrer que cette loi n'est pas générale, que : *lorsque deux gaz simples se combinent à volumes égaux, la combinaison a lieu sans condensation, c'est-à-dire que le volume du composé gazeux est égal à la somme des volumes des gaz composants.*

Si nous rapportons la composition des diverses combinaisons de l'azote avec l'oxygène, non pas à 1 volume de gaz azote, mais à 2 volumes de ce gaz, nous aurons :

1° Protoxyde d'azote...	2 vol. azote,	1 vol. oxygène formant	2 vol.	protoxyde;
2° Deutoxyde d'azote..	2 »	2 »	4 »	bioxyde;
3° Acide azoteux......	2 »	3 »	»	inconnu;
4° Acide hypoazotique.	2 »	4 »	4 »	gaz hypoazotique;
5° Acide azotique......	2 »	5 »	»	inconnu.

Les volumes d'oxygène qui se combinent avec 2 volumes d'azote suivent donc les rapports des nombres naturels 1 : 2 : 3 : 4 : 5, c'est-à-dire les rapports les plus simples possible. Prenons ces deux volumes d'azote pour *unité*, et appelons cette unité *équivalent du gaz azote en volume;* enfin, donnons à cet équivalent le caractère Az. Comme nous avons déjà appelé *équivalent du gaz oxygène* 1 volume de ce gaz, et que nous l'avons désigné par la lettre O, il est clair que les cinq composés de l'azote avec l'oxygène prendront les formules suivantes :

1° Protoxyde d'azote.. AzO , équivalent 2 volumes;
2° Deutoxyde d'azote. AzO^2, équivalent 4 volumes;
3° Acide azoteux..... AzO^3, équivalent en volume inconnu, ce corps n'ayant jamais été observé à l'état gazeux;
4° Acide hypoazotique. AzO^4, équivalent 4 volumes;

5° Acide azotique..... AzO^5, équivalent en volume inconnu. On n'a pas réussi à déterminer la densité de la vapeur de l'acide azotique anhydre, à cause de sa facile décomposition.

Nous avons vu (§ 111) que 100 parties de protoxyde d'azote en poids renferment

Azote......	63,63
Oxygène....	36,37
	100,00.

Au lieu de rapporter cette composition à 100 parties de protoxyde d'azote, rapportons-la à 100 parties d'oxygène, c'est-à-dire à ce poids auquel nous avons donné le nom d'*équivalent en poids de l'oxygène*. Et nous aurons alors :

1° Protoxyde d'azote..	Azote....	175,00	
	Oxygène..	100,00	
	Formant....	275,00	de protoyyde d'azote.

Rapportons maintenant la composition de toutes les autres combinaisons de l'azote avec l'oxygène au poids 175 d'azote, nous trouverons qu'elles sont représentées de cette manière extrêmement simple et facile à retenir :

2° Deutoxyde d'azote..	Azote....	175,00	
	Oxygène..	200,00	
	Formant....	375,00	de deutoxyde d'azote.
3° Acide azoteux.....	Azote....	175,00	
	Oxygène..	300,00	
	Formant...	475,00	d'acide azoteux.
4° Acide hypoazotique.	Azote....	175,00	
	Oxygène..	400,00	
	Formant...	575,00	d'acide hypoazotique.
5° Acide azotique....	Azote....	175,00	
	Oxygène..	500,00	
	Formant..	675,00	d'acide azotique.

Donnons un nom particulier à ce poids 175 d'azote, appelons-le

équivalent en poids de l'azote, nous aurons pour la composition de ces diverses combinaisons :

1° Protoxyde d'azote...	$Az = 175,00$	
	$O = 100,00$	
	$AzO = 275,00$	= équivalent en poids du protoxyde d'azote.
2° Deutoxyde d'azote...	$Az = 175,00$	
	$2O = 200,00$	
	$AzO^2 = 375,00$	= équivalent en poids du deutoxyde d'azote.
3° Acide azoteux	$Az = 175,00$	
	$3O = 300,00$	
	$AzO^3 = 475,00$	= équivalent en poids de l'acide azoteux.
4° Acide hypoazotique..	$Az = 175,00$	
	$4O = 400,00$	
	$AzO^4 = 575,00$	= équivalent en poids de l'acide hypoazotique.
5° Acide azotique......	$Az = 175,00$	
	$5O = 500,00$	
	$AzO^5 = 675,00$	= équivalent en poids de l'acide azotique.

En choisissant le poids 175 d'azote, pour lui rapporter la composition de ces diverses combinaisons, nous avons obtenu ce résultat, que les poids d'oxygène qui se combinent avec ce poids d'azote pour former les divers composés se trouvent des multiples, par les nombres simples 1 : 2 : 3 : 4 : 5, du poids 100 d'oxygène que nous avons déjà pris pour unité, et que nous avons appelé l'équivalent de l'oxygène. Nous aurions pu choisir pour unité un autre poids d'azote, un poids quelconque, et lui rapporter la composition de toutes les combinaisons; mais il est facile de voir qu'aucun de ces poids n'aurait donné des nombres aussi simples et aussi faciles à retenir que celui que nous avons choisi. C'est cette grande simplicité qui nous détermine ici à prendre le poids 175 d'azote en considération spéciale, et à lui donner le nom d'*équivalent de l'azote*. Nous verrons, par la suite, d'autres considérations qui justifieront ce choix.

Voyons maintenant comment nous exprimerons la composition des diverses combinaisons de l'azote avec l'oxygène, dans la théorie des atomes, dans la *théorie atomique*.

Nous avons supposé que tous les g z simples renfermaient, sous des volumes égaux, le même nombre d'atomes ; nous dirons donc :

Dans le protoxyde d'azote	2 atomes d'azote	sont combinés avec	1 atome d'oxygène;
Dans le deutoxyde d'azote	2 atomes d'azote	»	2 atomes d'oxygène;
Dans l'acide azoteux... .	2 atomes d'azote	»	3 atomes d'oxygène;
Dans l'acide hypoazotique	2 atomes d'azote	»	4 atomes d'oxygène;
Dans l'acide azotique. ..	2 atomes d'azote	»	5 atomes d'oxygène;

et, si nous adoptons le caractère Az pour représenter 1 atome d'azote, les formules qui représenteront 1 atome de ces combinaisons seront :

Protoxyde d'azote.... Az^2O ,
Deutoxyde d'azote ... Az^2O^2,
Acide azoteux.. .... Az^2O^3,
Acide hypoazotique. . Az^2O^4,
Acide azotique....... Az^2O^5,

ou, encore, si nous représentons le double atome d'azote Az^2 par le caractère Az, et le nombre des atomes d'oxygène par un nombre égal de points placés au-dessus du caractère Az,

Protoxyde d'azote. .... $\dot{Az}$,
Deutoxyde d'azote..... $\ddot{Az}$,
Acide azoteux......... $\dddot{Az}$,
Acide hypoazotique.. . $\ddddot{Az}$,
Acide azotique........ $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Az}$,

Le poids de l'atome d'azote sera d'ailleurs la moitié de son équivalent, c'est-à-dire 87,5.

COMBINAISON DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE.

Ammoniaque, AzH^3.

§ 122. L'hydrogène et l'azote forment une combinaison gazeuse connue sous le nom d'*ammoniaque*. Ce nom, donné par les anciens chimistes, a été conservé par les chimistes modernes, quoiqu'il fasse une exception aux principes de notre nomenclature.

L'hydrogène et l'azote ne se combinent pas directement quand ils sont à l'état gazeux. Cependant, si l'on fait passer un grand nombre d'étincelles électriques à travers un mélange des deux gaz, surtout

en présence de vapeurs acides, il y a combinaison et formation d'une petite quantité d'ammoniaque. Il est possible que ce soit un phénomène de cette nature qui donne naissance au nitrate d'ammoniaque que l'on trouve dans les pluies d'orage en quantité plus grande que dans les pluies qui tombent en temps ordinaire.

Les deux gaz se combinent facilement, au contraire, lorsqu'ils se trouvent en présence, à l'état naissant, dans une liqueur. Un morceau de fer qui se rouille au contact de l'air donne presque constamment naissance à une petite quantité d'ammoniaque. La couche d'eau qui recouvre le fer dissout les gaz de l'air atmosphérique, l'oxygène de cet air s'unit au métal et forme de l'oxyde de fer; la pellicule d'oxyde constitue avec le métal un élément voltaïque assez fort pour décomposer l'eau. L'oxygène, ainsi mis en liberté, s'unit à une nouvelle quantité de fer, et l'hydrogène naissant, trouvant de l'azote en dissolution dans l'eau, forme avec lui de l'ammoniaque. Cette formation est facilitée encore par l'acide carbonique de l'air.

Quand on dissout du zinc dans de l'acide azotique étendu d'eau, la liqueur renferme ensuite une quantité notable d'azotate d'ammoniaque. Cette formation s'explique de la manière suivante : en dissolvant du zinc dans de l'acide azotique très-étendu d'eau, il se dégage du gaz hydrogène, et il se forme de l'azotate d'oxyde de zinc; la réaction est la même que celle qui a lieu au contact du zinc et de l'acide sulfurique étendu d'eau. Si l'on traite, au contraire, le zinc par l'acide azotique concentré, le zinc s'oxyde aux dépens de l'oxygène d'une portion de l'acide azotique, il se forme encore de l'azotate de zinc, et il se dégage de l'azote et des oxydes d'azote. Enfin, si l'on traite le zinc par de l'acide azotique d'une concentration moyenne, les deux réactions ont lieu à la fois : le zinc s'oxyde tant aux dépens de l'oxygène de l'eau qu'à ceux de l'oxygène d'une portion de l'acide azotique, et il se sépare un mélange d'hydrogène et d'azote. Ces deux gaz, se rencontrant, *à l'état naissant*, dans la liqueur, se combinent alors et produisent de l'ammoniaque. Aussi trouve-t-on, dans ce cas, une grande quantité d'azotate d'ammoniaque dans la dissolution. On obtient une quantité d'ammoniaque plus grande encore, en dissolvant le zinc dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique étendu d'eau. On verse, d'abord, la dissolution d'acide sulfurique, puis on ajoute, goutte à goutte, l'acide azotique jusqu'à ce que le dégagement de gaz hydrogène cesse entièrement; le zinc continue à se dissoudre, sans dégagement d'hydrogène, lequel reste en entier, dans la liqueur, à l'état d'ammoniaque.

Nous constaterons, par la suite, un grand nombre de faits semblables. Des gaz qui ne se combinent pas lorsqu'on les mélange à l'état gazeux se combinent souvent au moment où ils deviennent libres dans une même dissolution. On dit alors qu'ils se combinent *à l'état naissant.*

Les matières animales, calcinées à l'abri du contact de l'air, donnent une quantité considérable de carbonate d'ammoniaque qui passe à la distillation. On dissout ce carbonate d'ammoniaque dans l'acide chlorhydrique, et on le transforme ainsi en chlorhydrate d'ammoniaque, appelé *sel ammoniac* dans le commerce.

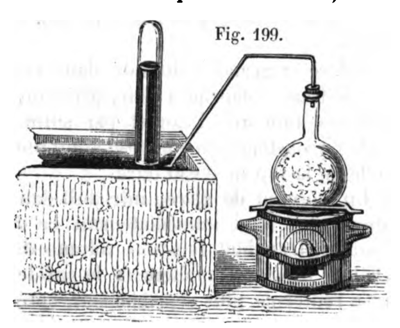
On prépare le gaz ammoniac en chauffant dans un petit matras (fig. 199) un mélange de 1 partie de sel ammoniac pulvérisé, et de 2 parties de chaux vive.

Chlorhydrate d'ammoniaque........	Ammoniaque.		
	Acide chlorhydrique.	Hydrogène.	Eau.
		Chlore.....	
Chaux..............	Oxygène..............................		Chlorure de calcium.
	Calcium........................		

Il se forme du chlorure de calcium, de l'eau et du gaz ammoniac,

$$AzH^3.HCl + CaO = AzH^3 + CaCl + HO;$$

l'eau est retenue par l'excès de chaux vive qui est un corps très-avide d'humidité. Cependant, comme la température s'élève, surtout à la fin de l'expérience, et que, par suite, l'eau peut en partie se dégager, il est nécessaire, quand on veut avoir le gaz parfaitement sec, de lui faire traverser un tube rempli de fragments de potasse caustique qui absorbent les dernières traces d'humidité. On ne peut pas employer, dans ce cas, le chlorure de calcium, parce qu'il absorbe, *à froid*, une grande quantité de gaz ammoniac.


Fig. 199.

Le dégagement d'ammoniaque commence même à froid, pendant qu'on mélange la chaux avec le sel ammoniac.

§ 123. L'ammoniaque est un gaz incolore, d'une odeur vive et piquante qui provoque le larmoiement. Sa densité est 0,597. C'est un alcali très-puissant, et, comme il est gazeux, on lui a donné le nom

d'*alcali volatil*. Il ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide; il neutralise les acides les plus énergiques, tels que l'acide sulfurique.

Le gaz ammoniac est très-soluble dans l'eau; la dissolution a lieu presque instantanément; on le démontre par l'expérience suivante : on remplit de gaz ammoniac parfaitement pur une cloche placée sur la cuve à mercure; on passe une soucoupe de porcelaine sous la cloche, on l'enlève avec la soucoupe pleine de mercure, et on descend avec précaution la soucoupe et la cloche dans une terrine remplie d'eau, de manière à poser la soucoupe sur le fond de la terrine. Jusque-là, le gaz de la cloche ne se trouve en contact qu'avec le mercure; mais, si l'on soulève brusquement la cloche, sans toutefois sortir son orifice de l'eau, le mercure, en vertu de sa grande densité, tombe au fond de la terrine, l'eau monte dans la cloche, et l'absorption du gaz ammoniac par l'eau se fait avec une telle rapidité, que la cloche se remplit instantanément de liquide. Si le gaz ammoniac est absolument pur, l'eau vient frapper le haut de la cloche avec une si grande violence, que souvent celle-ci est brisée; il faut donc avoir soin, quand on fait cette expérience, d'envelopper la cloche avec un linge épais; sans cette précaution, on courrait le risque d'être blessé. Il suffit de la présence d'une seule bulle d'air dans le gaz, pour diminuer considérablement, par son élasticité, la violence du choc et empêcher la rupture de la cloche.

Malgré sa grande solubilité dans l'eau, l'ammoniaque ne forme pas de fumée blanche à l'air, parce qu'elle ne forme pas de combinaison définie avec l'eau et par suite qu'elle ne produit pas dans cette circonstance un composé ayant une force élastique moindre que celle de la vapeur d'eau pure.

Un morceau de glace, introduit dans une cloche remplie de gaz ammoniac, fond immédiatement en dissolvant le gaz. L'eau dissout environ 500 fois son volume de gaz ammoniac à froid. La chaleur chasse complétement le gaz de cette dissolution, et celle-ci n'en renferme plus sensiblement, après quelque temps d'ébullition. On prépare la dissolution d'ammoniaque au moyen d'un appareil de Woolf (fig. 200). On place dans un grand ballon, ou dans une cornue A, un mélange de sel ammoniac et de chaux. On ne prend plus de la chaux vive, comme lorsqu'on veut préparer l'ammoniaque gazeuse, mais de la chaux éteinte; on ajoute, même souvent, au mélange, une petite quantité d'eau qui facilite la réaction entre les deux substances. Le gaz traverse d'abord un petit flacon laveur B renfermant très-peu d'eau, et se rend dans des flacons C, D remplis

d'eau aux trois quarts; comme la dissolution d'ammoniaque est plus légère que l'eau pure, il faut avoir soin, si l'on veut obtenir

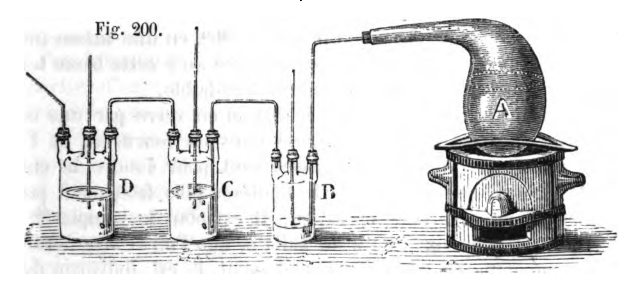


Fig. 200.

une dissolution saturée, de faire plonger les tubes jusqu'au fond des flacons.

On se sert quelquefois, dans les fermes, de l'ammoniaque pour traiter les animaux qui sont affectés d'une maladie spéciale qui est connue sous le nom d'*empansement*. Elle se produit en général sur le bétail qui a été nourri de fourrages humides et avariés, et paraît provenir d'un dégagement considérable de gaz acide carbonique qui a lieu dans l'estomac et dans les intestins. En administrant à l'animal de l'ammoniaque très-étendue d'eau on détermine rapidement l'absorption de l'acide carbonique, et la cause du mal disparaît.

Le gaz ammoniac se liquéfie par un froid de — 40° sous la pression ordinaire de l'atmosphère, ou sous une pression de 6 $\frac{1}{2}$ atmosphères à la température de 10°. On l'obtient facilement liquide par le procédé suivant : on prend du chlorure d'argent pulvérulent que l'on expose, à froid, dans un courant de gaz ammoniac sec : le chlorure d'argent absorbe une grande quantité d'ammoniaque. Quand il est bien saturé, on le place dans un tube recourbé *abc* (fig 201) dont on bouche ensuite à la lampe l'extrémité ouverte *c*. Il suffit alors de chauffer, dans un bain d'eau dont on élève successivement la température, l'extrémité *a* qui renferme le chlorure d'argent ammoniacal. Cette substance fond vers 38°, entre en ébullition,

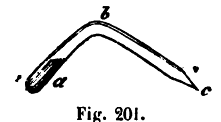


Fig. 201.

et abandonne complétement l'ammoniaque, qui vient se condenser dans la partie *b* du tube que l'on a refroidie avec de la glace, l'ammoniaque est alors sous forme d'un liquide incolore, très-mobile, d'une densité de 0,76. Si on laisse ensuite refroidir le chlorure, on voit l'ammoniaque liquide diminuer promptement et finir par dis-

paraître entièrement, absorbée de nouveau par le chlorure d'argent; de sorte que le même appareil peut servir indéfiniment à répéter l'expérience.

L'ammoniaque liquide se solidifie vers — 90°, en une masse incolore et transparente, qui a peu d'odeur parce qu'à cette basse température la tension de l'ammoniaque est très-faible.

Dans les fabriques, on remplace le ballon en verre par une cornue, ou un cylindre en fonte disposé dans un fourneau, et l'on pousse, à la fin, la température assez haut pour fondre le chlorure de calcium, ce qui permet de l'enlever plus facilement pour recommencer une nouvelle opération. Il est bon de remplacer le chlorhydrate d'ammoniaque par le sulfate, que l'on trouve à meilleur marché dans le commerce; seulement il est indispensable, dans ce cas, d'ajouter un peu d'eau et de faire très-exactement le mélange, parce que le sulfate d'ammoniaque n'est pas volatil comme le chlorhydrate, et la réaction n'a lieu alors qu'au contact.

Si l'on fait passer du gaz ammoniac à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il est partiellement décomposé. On facilite beaucoup cette décomposition en plaçant dans le tube des fils de fer, de cuivre ou de platine. Le métal n'intervient pas dans la réaction chimique, il n'exerce qu'une *action de présence*, cependant le fer et le cuivre absorbent, dans ce cas, une petite quantité d'azote et deviennent très-cassants; mais le platine ne subit aucune altération. La décomposition de l'ammoniaque par la chaleur est beaucoup facilitée par la présence de la chaux vive dans le tube de porcelaine. Quand celui-ci est rempli de chaux pulvérisée, l'ammoniaque qui le traverse est complétement décomposée en hydrogène et azote, même à une température inférieure à celle du rouge.

Si l'on projette un courant de gaz ammoniac, par une petite ouverture, dans une atmosphère de gaz oxygène pur, on peut mettre le feu à ce courant, et le gaz continue à brûler avec une flamme jaune; le gaz ammoniac n'est cependant pas assez combustible pour brûler dans l'air.

§ 124. Le gaz ammoniac se décompose également par l'étincelle électrique; mais la décomposition n'a lieu que sur le passage de l'étincelle, de sorte qu'il faut un nombre très-considérable d'étincelles électriques pour décomposer complétemeut le gaz. Si l'on fait l'expérience dans un eudiomètre gradué, on reconnaît que le volume du gaz augmente continuellement jusqu'à ce qu'il soit devenu le double du volume du gaz ammoniac primitif. Cette expérience démontre donc

que le gaz ammoniac, en se décomposant, donne un volume double d'un mélange de gaz hydrogène et d'azote.

Il est facile alors de déterminer, par une analyse eudiométrique, le rapport dans lequel se trouvent les deux gaz séparés. Supposons que l'on introduise dans un eudiomètre 100 parties du mélange et 50 parties d'oxygène, et que l'on fasse passer l'étincelle électrique, on trouvera que le volume se réduit à 37,5. Il a donc disparu 112,5 d'un mélange de gaz hydrogène et d'oxygène, dans les proportions qui constituent l'eau, c'est-à-dire 75 d'hydrogène et 37,5 d'oxygène. Ainsi 100 parties du mélange gazeux renferment 75 d'hydrogène et 25 d'azote. On peut d'ailleurs isoler ces 25 parties d'azote, soit en introduisant dans la cloche un globule de phosphore qui absorbe les 12,5 d'oxygène, soit en faisant l'analyse eudiométrique, par l'hydrogène, du mélange d'azote et d'oxygène. Or les 100 parties de mélange proviennent de 50 parties de gaz ammoniac : donc, 50 parties de gaz ammoniac renferment 75 d'hydrogène et 25 d'azote; en d'autres termes, 1 volume de gaz ammoniac est formé de 1 $\frac{1}{2}$ volume de gaz hydrogène et de $\frac{1}{2}$ volume de gaz azote.

Le poids de 1 $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène est..	0,1038
Le poids de $\frac{1}{2}$ » d'azote..........	0,4856
Le poids de 1 » d'ammoniaque.. =	0,5894

L'expérience directe a donné 0,596, qui diffère peu du nombre calculé.

Pour déduire de là la composition de 100 parties d'ammoniaque, il suffit de poser les proportions

$$0,5894 : 0,1038 :: 100 : x,$$

ce qui donne pour la quantité d'hydrogène :

$$x = 17,61 ;$$
$$0,5894 : 0,4856 :: 100 : y.$$

d'où l'on déduit pour la quantité d'azote :

$$y = 82,39.$$

100 parties d'ammoniaque renferment donc, d'après cette analyse :

Hydrogène....	17,61
Azote........	82,39
	100,00.

Rapportons cette composition à l'équivalent de l'azote, c'est-à-dire à 175 d'azote, comme nous l'avons fait pour les composés de

l'azote avec l'oxygène; il suffira pour cela de poser la proportion

$$82,39 : 17,61 :: 175 : x,$$
$$\text{d'où } x = 37,40;$$

et l'on obtient :

Azote.........	175,00
Hydrogène.....	37,40
	212,40 d'ammoniaque.

Mais remarquons que 37,40 est à très-peu près le triple du nombre 12,50, que nous avons appelé l'équivalent en poids de l'hydrogène, de sorte que nous pourrons écrire la composition de l'ammoniaque de la manière suivante :

$$Az = 175,00$$
$$3H = 37,50$$
$$AzH^3 = 212,50;$$

et le nombre 212,50 sera l'équivalent en poids de l'ammoniaque.

Les nombres 175,00 et 12,50 que nous avons choisis comme unités pour l'azote et l'hydrogène, et que nous avons appelés leurs *équivalents en poids*, jouissent donc encore de cette propriété *d'exprimer la composition de l'ammoniaque de la manière la plus simple possible.*

Nous avons vu que 1 volume de gaz ammoniac renferme $\frac{1}{2}$ volume d'azote et 1 $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène; par suite, 4 volumes de gaz ammoniac renferment 2 volumes d'azote et 6 volumes d'hydrogène. Or 2 volumes d'azote représentent 1 équivalent en volume d'azote : 6 volumes d'hydrogène représentent 3 équivalents en volume d'hydrogène. Par conséquent, d'après la composition en volume que nous avons trouvée au gaz ammoniac, nous pouvons dire que l'ammoniaque est formée de 1 équivalent d'azote et de 3 équivalents d'hydrogène, et que l'équivalent de l'ammoniaque en volume est représenté par 4 volumes.

Dans la théorie atomique, on écrira la formule de l'ammoniaque Az^2H^6 ou AzH^3.

Le gaz ammoniac se combine directement, à froid, avec le gaz acide chlorhydrique, et produit du chlorhydrate d'ammoniaque ou sel ammoniac. En mélangeant ensemble 100 parties de gaz ammoniac et 100 parties de gaz acide chlorhydrique, on reconnaît que les gaz disparaissent entièrement en donnant une poudre blanche de sel ammoniac qui se dépose sur les parois de la cloche. Ainsi les gaz chlorhydrique et ammoniac se combinent volume à volume.

Le chlore décompose l'ammoniaque à la température ordinaire; le résultat de la décomposition est du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote; la réaction a lieu entre 8 volumes de gaz ammoniac et 3 volumes de chlore.

On a

3 vol. chlore.		6 vol. acide chlorhydrique.	Chlorhydrate d'ammoniaque.
2 » ammoniaque.	1 vol. azote. / 3 » hydrogène.		
6 » ammoniaque.			

$$4AzH^3 + 3Cl = 3(AzH^3.HCl) + Az.$$

Cette expérience de décomposition se fait ordinairement de la manière suivante : on verse dans un long tube, bouché par un bout, une dissolution de chlore dans l'eau, de manière à remplir le tube aux $\frac{9}{10}$, et on achève de le remplir avec une dissolution d'ammoniaque. On bouche l'ouverture du tube avec le doigt, et on le retourne. La dissolution d'ammoniaque, qui est plus légère, monte dans le tube, et l'on voit immédiatement se dégager des bulles de gaz azote. Cette réaction est utilisée quelquefois dans les laboratoires pour la préparation de ce gaz; nous avons décrit ce procédé plus haut, page 132.

L'ammoniaque présente, au contact d'un grand nombre de corps, des réactions très-curieuses; mais, en général, trop complexes pour que nous les exposions ici. Nous y reviendrons plus tard.

SOUFRE.

Équivalent = 200,0.

§ 125. Le soufre est un corps très-abondant dans la nature; on le trouve tantôt isolé, et tantôt en combinaison avec un grand nombre de métaux. Le soufre, isolé, se rencontre quelquefois complétement pur et en cristaux très-réguliers; mais, le plus souvent, il est intimement mélangé de matières terreuses; nous verrons bientôt comment on le sépare de ces matières pour l'obtenir sous les deux formes où on le trouve dans le commerce.

Le soufre peut être obtenu sous les trois états. A la température ordinaire il est solide; si on le chauffe au-dessus de 113°,6, il fond et donne un liquide très-limpide d'un jaune serin; les morceaux de soufre non fondu restent au fond du liquide, ce qui prouve que le soufre augmente de volume, se dilate, en passant de l'état solide à l'état liquide. L'eau nous présente le phénomène contraire; la glace est plus légère que l'eau; celle-ci, en passant de l'état solide à l'état liquide, se contracte donc au lieu de se dilater. Le soufre passe brusquement de l'état liquide à l'état solide, sans prendre l'état pâteux; il se trouve ainsi dans les circonstances favorables à la cristallisation par voie de fusion. On peut suivre facilement le phénomène de la cristallisation du soufre, en laissant refroidir lentement du soufre fondu dans un tube de verre. Lorsque la température descend à 113°,6 environ, on remarque que les particules du soufre, en se solidifiant, forment des aiguilles qui partent d'un point de la paroi et s'élancent à travers la masse liquide. De nouvelles aiguilles viennent s'implanter sur les cristaux déjà formés, et ainsi de suite, jusqu'à ce que toute la masse soit solidifiée. Si l'on n'attend pas que la solidification soit complète, et si l'on perce la croûte solide qui s'est formée à la surface, on peut faire écouler la partie restée liquide et mettre les cristaux à nu. On peut obtenir de cette manière de très-belles cristallisations; à cet effet, on fond dans un vase en terre deux ou trois kilogrammes de soufre, puis on abandonne le liquide à un refroidissement lent. Lorsqu'il s'est formé, à la surface, une couche solide, épaisse de quelques centimètres, on la perce, et l'on fait écouler, aussi complétement que possible, le soufre resté liquide. Lorsque la masse est devenue froide, on détache avec soin toute la croûte supérieure, en tenant le vase renversé, de peur d'endommager les cristaux qui tapissent

les parois. Ces cristaux sont de longs prismes, brillants, de la même nuance que le soufre liquide.

La forme dominante du soufre cristallisé par voie de fusion est un prisme oblique à base rhombe, dans lequel l'axe principal est incliné de 85° 54′ sur la base, et l'angle obtus de la base est de 90° 32′. Cette forme appartient au cinquième système cristallin.

On peut faire cristalliser le soufre à une basse température, en le dissolvant dans un liquide volatil. Le sulfure de carbone est celui qui convient le mieux pour cet objet. Si l'on abandonne à l'air une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone, le liquide s'évapore rapidement; bientôt le soufre, ne trouvant plus assez de sulfure de carbone pour rester en dissolution, se dépose lentement, au sein de la liqueur, en cristaux réguliers qui diffèrent complétement de ceux qui se forment dans le soufre fondu. Nous avons insisté sur ce point dans l'introduction (§ 39).

Le soufre, cristallisé par voie de dissolution, présente exactement la même forme et le même aspect que le soufre naturel, qui se rencontre quelquefois en cristaux très-gros et d'une pureté parfaite. La forme la plus ordinaire de ces cristaux est celle de la figure 70; la forme dominante est un octaèdre droit à base rhombe du quatrième système cristallin (fig. 66). La cassure de ces cristaux est vitreuse et conchoïde. Leur densité est de 2,07.

Les cristaux qui se sont déposés dans le soufre fondu sont transparents, un peu élastiques; mais ils perdent bientôt ces propriétés et deviennent opaques et friables. Ils paraissent alors d'un jaune plus clair. Nous avons indiqué la cause de ce changement (§ 39).

Il arrive cependant, quelquefois, qu'en dissolvant, dans du sulfure de carbone, du soufre qui a été récemment fondu, la liqueur, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer, en même temps, des cristaux qui appartiennent aux deux systèmes. Il est facile de distinguer des octaèdres droits à base rhombe qui dominent ordinairement, et des prismes obliques à base rhombe. Le mélange devient beaucoup plus apparent quand on abandonne pendant plusieurs jours les cristaux à eux-mêmes. Les cristaux octaédriques restent transparents et conservent leur couleur, tandis que les cristaux en prismes obliques deviennent opaques, friables et de couleur jaune-paille. Ce n'est pas ici la différence des températures auxquelles la cristallisation a eu lieu que l'on peut invoquer (ainsi que nous l'avons fait (§ 39) pour expliquer le dimorphisme du soufre, puisque les deux formes incompatibles se sont développées dans le même milieu. Il est probable que ces deux formes sont en rapport

avec les deux états de soufre ordinaire et de soufre mou dont nous allons parler, car c'est en dissolvant le soufre mou dans le sulfure de carbone que l'on obtient le plus grand nombre de cristaux prismatiques mêlés aux cristaux octaédriques.

La transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique se fait brusquement, et avec dégagement de chaleur, au contact de certains liquides, notamment le sulfure de carbone. Si l'on plonge une masse de cristaux prismatiques de soufre, obtenus par une fusion récente, dans du sulfure de carbone saturé de soufre, ces prismes prennent la texture octaédrique en quelques minutes ; et il se dégage une quantité de chaleur capable d'élever de 12° la température de la masse de soufre introduite.

Le soufre fondu est parfaitement limpide et d'un jaune clair : si on le chauffe davantage, sa couleur devient de plus en plus foncée, il perd en même temps sa fluidité. A 160° il ne coule plus que difficilement, et sa couleur est passée du jaune au brun. A 200° il est tellement visqueux, qu'on peut retourner le vase qui le contient sans qu il s'écoule : sa couleur est alors d'un brun foncé. Si la température est encore portée plus haut, le soufre reprend de la fluidité, en conservant sa couleur brune ; enfin, à 400°, il entre en ébullition et peut être distillé. La distillation se fait dans une cornue en verre munie d'un récipient. Le soufre est placé dans la cornue, et l'on chauffe avec des charbons. Le soufre fond d'abord, puis il passe successivement par tous les états que nous venons d'indiquer, enfin il entre en ébullition. La vapeur est poussée jusque dans le col de la cornue, où elle se condense d'abord sous forme d'une poudre très-fine, c'est ce que l'on nomme la *fleur de soufre*. Mais, la distillation continuant, la température s'élève dans le col, elle dépasse bientôt 113°,6, température de la fusion du soufre, et les vapeurs ne se condensent plus alors qu'à l'état liquide. Si le soufre soumis à la distillation renferme des matières étrangères non volatiles, celles-ci restent dans la cornue. La vapeur de soufre a une couleur d'un jaune brun, sa densité a été trouvée de 6,654.

Si l'on chauffe du soufre dans un creuset jusqu'à une température supérieure à 200°, et qu'on le verse ensuite, sous la forme d'un petit filet, dans une terrine pleine d'eau froide, on obtient une masse spongieuse, brune, molle et élastique, qui conserve sa mollesse pendant quelque temps : puis, bientôt, elle durcit, et après plusieurs jours. le soufre a repris sa dureté ordinaire, mais sa couleur reste plus foncée. Le *soufre mou* devient dur en quelques instants si, au lieu de le laisser à la température ordinaire, on le chauffe jusque vers 100° ; la transformation se fait alors brusquement, avec un dé-

gagement spontané de chaleur; car le soufre mou, chauffé à 100°, élève sa température jusqu'à 110°.

Les expériences que nous venons de relater montrent que le soufre peut exister dans plusieurs états moléculaires qui lui donnent des propriétés physiques et chimiques différentes; mais, dans les conditions que nous avons indiquées, on n'obtient généralement que des mélanges en proportions variables de ces divers états. Nous allons énoncer ce que l'on sait aujourd'hui de plus précis sur ce sujet.

Le soufre ordinaire, lorsqu'il a été fondu, puis soumis à un refroidissement très-lent, se dissout complétement dans le sulfure de carbone, et la dissolution dépose par évaporation des cristaux octaédriques. Si le même soufre est chauffé au-dessus de 170° et refroidi brusquement, il ne se dissout plus complétement dans le sulfure de carbone; il reste un résidu de soufre modifié qui s'élève quelquefois à 30 pour 100 de la masse totale. Ce soufre modifié conserve son insolubilité dans le sulfure de carbone pendant des mois entiers; il se transforme, au contraire, immédiatement en soufre soluble dans le sulfure de carbone quand on le fond et qu'on le laisse refroidir lentement.

Lorsqu'on chauffe le soufre, à plusieurs reprises, à 300°, et qu'on le refroidit chaque fois brusquement en le versant dans de l'eau froide, il prend une couleur de plus en plus foncée. Après six opérations, il est devenu rouge-brun, et il donne par fusion un liquide rouge. Traité par le sulfure de carbone, il donne une dissolution rouge qui, par évaporation, laisse déposer d'abord des cristaux octaédriques jaunes, puis des cristaux rougeâtres; finalement il reste une masse visqueuse, épaisse, d'un rouge intense, dont on ne peut plus séparer de cristaux. Lorsqu'on épuise, au contraire, successivement et à plusieurs reprises, ce soufre modifié par le sulfure de carbone, on obtient des solutions de plus en plus claires, et il reste un résidu insoluble qui forme environ le $\frac{1}{3}$ de la masse primitive. Ce résidu fournit une poudre brunâtre qui est un mélange de soufre jaune insoluble et de soufre noir. Si l'on chauffe ce résidu à 100°, il se prend en une masse d'un brun foncé, que le sulfure de carbone dissout en partie en se colorant faiblement en rouge. Si l'on dessèche le résidu insoluble et qu'on le maintienne de nouveau à 100° pendant quelque temps, une nouvelle portion devient soluble dans le sulfure de carbone, et le résidu prend une couleur de plus en plus foncée, de manière à devenir brun-chocolat après la dessiccation. Il renferme maintenant beaucoup de soufre noir et peu de soufre jaune. Lorsque la matière ainsi obtenue est chauffée à 300°, puis refroidie brusque-

ment, elle prend après le refroidissement une couleur tout à fait noire et une consistance molle et visqueuse qui permet de la tirer en fils. Elle durcit au bout de quelques jours et présente une cassure vitreuse et une texture amorphe.

Le soufre noir est insoluble dans le sulfure de carbone; il fond à peu près à la même température que le soufre ordinaire. On peut le chauffer jusqu'à son ébullition sans que sa couleur change, mais par la distillation il donne du soufre jaune ordinaire.

Si l'on maintient pendant longtemps du soufre noir à la température de 130°, il devient soluble dans le sulfure de carbone. La dissolution, d'un rouge intense, dépose d'abord des cristaux jaunes octaédriques; la liqueur rouge dépose ensuite successivement des cristaux de plus en plus rouges, et finit par devenir épaisse et visqueuse. Abandonnée à elle-même dans cet état, elle durcit peu à peu et forme une masse rouge et compacte. Ce soufre, que nous appellerons *soufre rouge*, présente la teinte de la cochenille ou de la brique rouge et constitue une masse poreuse formée par l'agglomération de grains amorphes. Lorsqu'il s'est solidifié complétement, il ne se dissout plus dans le sulfure de carbone. Par la fusion, il se transforme partiellement en soufre jaune soluble dans le sulfure de carbone, et c'est la présence de ce soufre jaune qui détermine la solubilité du soufre rouge. Le soufre rouge insoluble se conserve sans altération pendant plusieurs mois. Une solution concentrée de soufre rouge renfermant un peu de soufre jaune donne par évaporation des *cristaux prismatiques*. Le soufre rouge, exposé pendant longtemps à une température de 100°, se transforme en soufre jaune soluble.

D'après l'ensemble de ces faits, on est conduit à admettre 6 modifications du soufre :

1° Soufre jaune prismatique;
2° Soufre jaune octaédrique;
3° Soufre jaune insoluble dans le sulfure de carbone :
4° Soufre rouge insoluble » »
5° Soufre rouge soluble » ».
6° Soufre noir.

Le soufre présente également des états très-divers qui se rapportent probablement à ceux que nous venons de signaler, lorsqu'on le sépare de ses combinaisons chimiques. Le soufre joue dans ses combinaisons tantôt le rôle d'élément électropositif, tantôt celui d'élément électronégatif. Ainsi, quand il se combine avec les métaux pour former les sulfures, il est élément électronégatif, et, quand on parvient à le séparer de ses combinaisons par des réactions qui ne chan-

gent pas sa nature, il se présente avec les propriétés du soufre octaédrique ou prismatique, mais toujours soluble dans le sulfure de carbone. Nous pouvons donc l'appeler *soufre électronégatif.*

Le soufre qui est combiné avec l'oxygène, le chlore, le brome, etc., joue dans ses combinaisons le rôle d'élément électropositif. Il s'en sépare toujours à l'état amorphe, et il est insoluble dans le sulfure de carbone. La meilleure manière de le préparer consiste à décomposer le chlorure de soufre par l'eau; une matière pulvérulente, amorphe, jaune ou jaune orangé, se précipite; on la lave complétement avec le sulfure de carbone, qui enlève le chlorure de soufre non décomposé et la petite portion du soufre qui se serait transformée en soufre électronégatif au moment de la séparation. Le soufre électropositif peut être changé en soufre électronégatif, soluble dans le sulfure de carbone et susceptible de cristalliser, soit par l'action de la chaleur, soit au contact de certains corps. Ainsi une dissolution de sulfure de carbone que l'on laisse pendant huit jours en contact avec le soufre électropositif en dissout une partie et transforme le reste en soufre électronégatif, facilement soluble dans le sulfure de carbone.

Toutes les modifications que l'on a reconnues dans le soufre peuvent être regardées comme des états intermédiaires ou des mélanges des deux états limites que nous venons de définir; savoir, le soufre électronégatif et le soufre électropositif; et ces deux états limites sont ceux qui présentent le plus de stabilité.

§ 125 *a*. Le soufre est un corps combustible, il brûle avec une flamme bleuâtre, en répandant une odeur suffocante que tout le monde connaît, car c'est celle que répand une allumette soufrée ordinaire au moment où on l'enflamme. Le soufre se combine alors avec l'oxygène de l'air et donne naissance à un composé gazeux, le *gaz acide sulfureux.*

§ 126. Le soufre se trouve souvent, à l'état natif, dans les contrées volcaniques; il imprègne les cendres qui ferment certains cratères éteints appelés *solfatares*. Mais son gisement principal consiste dans des amas irréguliers au milieu des marnes bitumineuses, de couches de gypse et de calcaire qui appartiennent à la formation crayeuse. Les exploitations de la Sicile, qui sont les plus importantes du globe, se trouvent dans ce gisement ; elles fournissent, à peu près, toute la quantité de soufre que l'on emploie dans les arts. Ce soufre natif est simplement mélangé de matières terreuses. Les matières riches sont chauffées dans de grandes chaudières jusqu'à fusion du soufre; les terres gagnent le fond de la chaudière; on puise le soufre avec des cuillers, et on le verse dans des vases en tôle dont il se dé-

tache fecilement après le refroidissement. On l'exporte ainsi sous le nom de *soufre brut.*

Les résidus terreux extraits de la chaudière sont soumis, avec les minerais pauvres, à une distillation qui se fait sur les lieux mêmes de l'extraction. On place la terre soufrée dans des pots d'argile (fig. 202) de 20 litres environ de capacité. Ces pots ont, à leur partie supérieure, une ouverture qui est bouchée pendant l'opération;

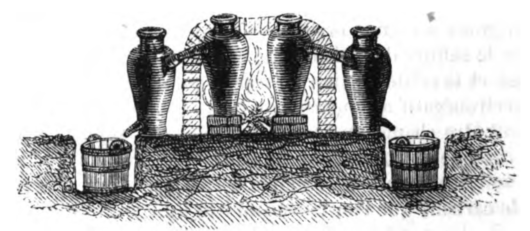


Fig. 202.

elle sert à charger les pots et à retirer les résidus. Un tuyau de terre incliné amène le soufre distillé dans d'autres pots de terre de même forme que les premiers, et qui font l'office de récipients. Ces pots portent vers le fond une ouverture que l'on débouche de temps en temps pour faire couler le soufre liquide dans des baquets pleins d'eau. Les pots qui renferment la terre soufrée sont placés sur deux rangées dans un fourneau long qu'on appelle *fourneau de galère.*

Cette première distillation est exécutée d'une manière très-imparfaite; le soufre qui en provient renferme encore de 10 à 15 pour 100 de matières terreuses. Aussi lui donne-t-on encore dans le commerce le nom de *soufre brut.*

Le soufre brut est soumis, sur les lieux de sa consommation, à une seconde distillation faite avec beaucoup plus de soin. L'appareil (fig. 203) dans lequel elle s'effectue consiste en une chaudière de fonte CD, faisant fonction de cornue, et en une vaste chambre de maçonnerie A qui sert de récipient. La chaudière est placée sur un fourneau, dont le foyer est en K. Dans les anciens appareils, une porte en fonte servait à charger le soufre brut dans la chaudière, et à retirer les résidus; dans les nouveaux la distillation est continue.

La vapeur de soufre qui s'élève de la chaudière est amenée par le conduit D dans la chambre A, où elle se condense sous forme d'une poussière très-fine : c'est la fleur de soufre. La chambre est munie

de soupapes *s* qui permettent à l'air intérieur, échauffé, de sortir, et ne laissent pas entrer l'air extérieur.

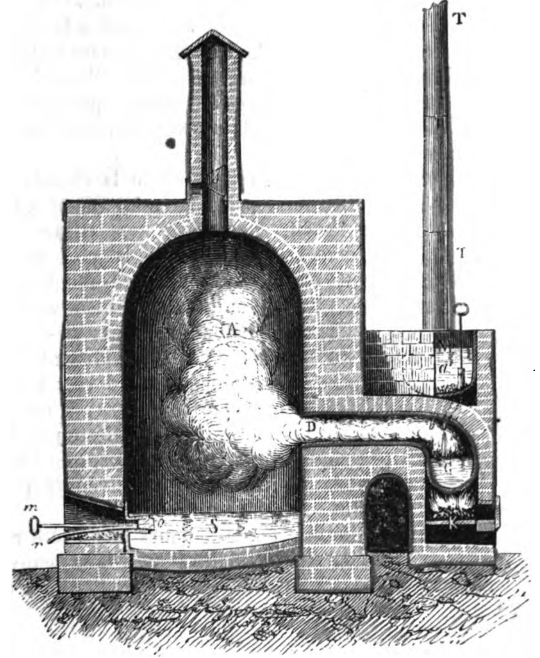
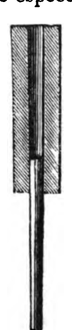


Fig. 205.

On peut, avec cet appareil, produire à volonté du soufre en fleur ou du soufre en bâton. La vapeur de soufre, en se condensant, échauffe la chambre, qui atteint bientôt une température supérieure à 113°. Le soufre ne peut plus alors se condenser à l'état solide, il prend seulement l'état liquide, et se réunit sur le sol de la chambre. Si donc on se propose d'obtenir du soufre en fleur, il faut donner à la chambre les plus grandes dimensions possible, et interrompre de temps en temps la distillation, afin de laisser refroidir les parois. Si, au contraire, on veut obtenir le soufre liquide, on opère avec une chambre plus petite, et l'on rend l'opération continue.

Pour charger le soufre dans la chaudière C, on était autrefois obligé d'enlever la porte : inconvénient grave, qui occasionnait sou-

vent des explosions par le mélange de l'air atmosphérique avec la vapeur de soufre très-échauffée. On évite maintenant ce danger, en plaçant au dehors du fourneau, une seconde chaudière M, qui est chauffée par l'air chaud du foyer avant qu'il se rende à la cheminée. Cette chaudière communique avec la première au moyen d'un conduit *v*. Le soufre brut est chargé dans la chaudière M, il s'y fond et se débarrasse d'une partie des matières étrangères, qui se déposent; de sorte que le soufre pénètre dans la chaudière C, déjà purifié par une espèce de *décantation*.


Fig. 204.

Le soufre en fleur est retiré de la chambre après l'opération, par une porte latérale. Quant au soufre fondu, on le fait couler par une petite rigole *r* (fig. 203), dont l'ouverture *o* est bouchée au moyen d'un tampon; on le reçoit dans des moules de bois de sapin (fig. 204), mouillés, mais bien égouttés, où il prend la forme de bâtons coniques; c'est le *soufre en canons* du commerce. En refroidissant dans les moules, le soufre cristallise d'abord vers les parois, puis successivement jusque dans l'axe; il éprouve en même temps un retrait qui se manifeste par l'espèce de cavité remplie d'aiguilles confuses, que les bâtons de soufre présentent toujours à l'extrémité qui occupait la partie supérieure du moule.

La fleur de soufre manifeste presque toujours une légère réaction acide au papier de tournesol. Cette acidité tient à la présence d'une très-petite quantité d'acide sulfurique, que l'on peut enlever par des lavages à l'eau.

COMBINAISON DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 127. Le soufre forme avec l'oxygène un grand nombre de combinaisons.

On en connaît aujourd'hui sept bien définies; elles sont toutes acides, savoir :

1° L'acide hyposulfureux..............	S^2O^2
2° L'acide hyposulfurique trisulfuré......	S^5O^5
3° L'acide hyposulfurique bisulfuré.......	S^4O^5
4° L'acide hyposulfurique monosulfuré...	S^3O^5
5° L'acide sulfureux..................	SO^2
6° L'acide hyposulfurique..............	S^2O^5
7° L'acide sulfurique..................	SO^3

Nous commencerons par l'étude de l'acide sulfureux, parce que ce corps est employé pour la préparation de presque tous les autres composés du soufre avec l'oxygène.

Acide sulfureux, SO^2.

§ 128. L'acide sulfureux se forme lorsque le soufre brûle dans l'oxygène ou dans l'air. Dans les laboratoires, on emploie plusieurs procédés pour le préparer.

On chauffe, dans une petite cornue de verre (fig. 205), un mélange intime de 6 parties de peroxyde de manganèse pulvérisé, et de 1 partie de fleur de soufre; on fait traverser au gaz acide sulfureux un petit flacon laveur qui retient un peu de soufre volatilisé par la chaleur et entraîné par le courant gazeux. Dans cette expérience, le soufre brûle aux dépens d'une portion de l'oxygène du peroxyde de manganèse; il se dégage du gaz acide sulfureux qui est le produit de la combustion, et il reste dans la cornue du protoxyde de manganèse.

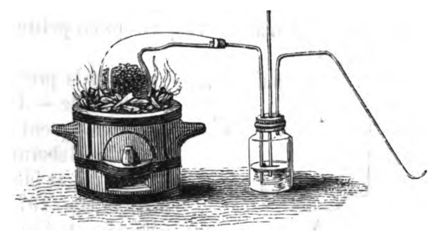


Fig. 205.

On obtient encore l'acide sulfureux, en décomposant l'acide sulfurique par un métal qui lui enlève une portion de son oxygène, mais qui ne doit pas décomposer l'eau en présence des acides énergiques. On emploie à cet usage le mercure ou le cuivre. Les métaux plus oxydables, tels que le fer ou le zinc, décomposeraient en même temps l'eau que renferme toujours l'acide sulfurique concentré, et il se dégagerait à la fois du gaz acide sulfureux et de l'hydrogène. On place le mercure, ou le cuivre en tournure, dans un ballon (fig. 206),

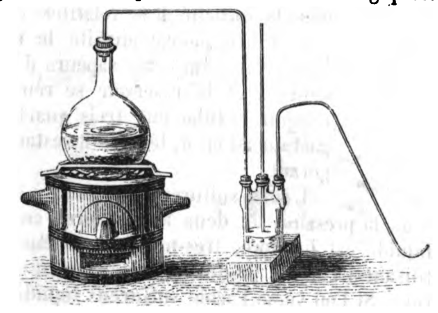


Fig. 206.

on ajoute l'acide sulfurique concentré, et l'on chauffe avec quelques charbons. Il est nécessaire de faire passer le gaz à travers un flacon laveur renfermant un peu d'eau qui lui enlève les vapeurs d'acide sulfurique. Si l'on veut obtenir le gaz parfaitement sec, on dispose, à la suite, un tube rempli de chlorure de calcium. Le gaz doit être recueilli sur le mercure, car il est très-soluble dans l'eau.

§ 129. L'acide sulfureux est un gaz incolore; son odeur est celle que répand une allumette soufrée que l'on enflamme. L'acide sulfureux agit vivement sur les organes de la respiration; il provoque la toux et produit des suffocations. Ses effets ne sont pas dangereux, quand il n'a été respiré qu'en petite quantité. La densité du gaz est 2,247.

Le gaz sulfureux se liquéfie, sous la pression ordinaire, à la température de — 10° environ. Il est facile, par conséquent, de le préparer liquide dans les laboratoires. Il suffit de faire passer le gaz bien desséché à travers une boule A (fig. 207), placée dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, ou mieux, de glace et de chlorure de calcium hydraté. Quand la boule est suffisamment pleine de liquide, on ferme au chalumeau les tubes en *a* et en *b*. Si l'on préfère conserver l'acide sulfureux liquide dans des tubes de verre, on prend des tubes fermés par un bout, et on les étire au milieu, de manière à leur donner la forme représentée par la figure 208, la partie supérieure A forme alors l'entonnoir. On verse l'acide dans cet entonnoir; la première goutte qui pénètre dans la capacité B se volatilise et chasse l'air, de sorte que si l'on plonge ensuite le réservoir B dans le mélange réfrigérant, les vapeurs d'acide sulfureux s'y condensent et le réservoir se remplit d'acide liquide. On remplit le tube aux trois quarts, puis on le ferme au chalumeau en *a*, le tube B restant dans le mélange réfrigérant.

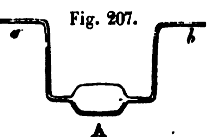


Fig. 207.



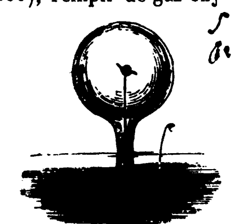
Fig. 208.

L'acide sulfureux se liquéfie à la température de + 15°, sous la pression de deux atmosphères environ. L'acide sulfureux liquide est incolore, très-mobile; sa densité est 1,42. En se volatilisant à l'air, il produit un abaissement considérable de température. Si l'on verse l'acide sulfureux liquide sur la boule d'un thermomètre enveloppé de batiste ou de coton, le froid produit est assez considérable pour congeler le mercure. Si l'on fait la même expé-

rience sur un thermomètre à alcool, celui-ci descend jusqu'à — 50 ou — 60°, suivant que la température de l'air est plus ou moins élevée. On obtient un froid encore plus grand, en soufflant sur la boule mouillée, ou en la maintenant sous le récipient de la machine pneumatique, pendant que l'on fait le vide.

Le gaz acide sulfureux, comme tous les gaz qui, à la température ordinaire, sont près de leur point de liquéfaction, s'écarte notablement de la loi de Mariotte. Pour les mêmes accroissements de pression, le volume de l'acide sulfureux décroît plus rapidement que celui de l'air. La différence est d'autant plus grande que la température est plus basse; elle devient très-petite aux températures supérieures à 30°.

§ 130. La composition du gaz acide sulfureux se détermine facilement par synthèse. Dans un ballon (fig. 209), rempli de gaz oxygène et placé sur le mercure, on fait passer une petite capsule renfermant un fragment de soufre et fixée à l'extrémité d'une tige; on allume ce soufre au moyen d'un miroir ardent. Le soufre brûle et change une portion de l'oxygène en gaz acide sulfureux. On reconnaît que le volume gazeux n'a pas changé par suite de cette combustion; on en conclut que le gaz acide sulfureux renferme un volume d'oxygène égal au sien.


Fig. 209.

Cette seule donnée suffit pour arriver à connaître la composition du gaz acide sulfureux. En effet, si du poids de 1 volume de gaz acide sulfureux, représenté par sa densité. 2,247
on retranche le poids de 1 volume de gaz oxygène. 1,106

il reste. 1,141

qui représente à très-peu près $\frac{1}{6}$ de volume de vapeur de soufre

$$=\frac{6,654}{6}=1,109.$$

Ainsi 1 volume de gaz acide sulfureux se compose de 1 volume d'oxygène et de $\frac{1}{6}$ de volume de vapeur de soufre.

Par une simple proportion, on trouvera pour la composition en poids :

Soufre.	50,87
Oxygène.	49,13
	100,00.

Rapportons la composition de l'acide sulfureux gazeux au vo-

lume $\frac{1}{3}$ de vapeur de soufre, que nous adopterons pour l'*équivalent en volume* du soufre gazeux, par des raisons que nous développerons plus loin; nous pourrons dire : 2 volumes de gaz sulfureux renferment $\frac{1}{3}$ volume de vapeur de soufre et 2 volumes d'oxygène; et, par suite, 1 équivalent d'acide sulfureux représenté par 2 volumes renferme 1 équivalent de vapeur de soufre ($\frac{1}{3}$), et 2 équivalents d'oxygène (2 volumes). La formule de l'acide sulfureux sera donc SO^2.

Nous verrons de même, plus loin, que nous adopterons le poids 200 de soufre pour l'*équivalent en poids* du soufre. Rapportons la composition de l'acide sulfureux à ce poids 200 de soufre, nous dirons que l'acide sulfureux est composé de

1 éq. soufre...........	200
2 » oxygène.........	200
1 » acide sulfureux ..	400;

d'où nous déduisons pour la composition en poids

Soufre...............	50,00
Oxygène..........	50,00
	100,00.

On remarquera une assez grande différence entre la composition théorique qui précède et celle que nous avons déduite de l'expérience directe. Cela tient à ce que les densités admises pour le gaz acide sulfureux et la vapeur de soufre ne se rapportent pas exactement aux circonstances où ces corps suivent les lois des gaz permanents. On obtiendrait des nombres plus exacts si l'on mesurait les gaz à une température plus élevée.

§ 131. Le gaz acide sulfureux est indécomposable par la chaleur seule, puisqu'il se forme à une très-haute température par la combustion du soufre.

L'oxygène et l'acide sulfureux, bien secs, sont sans action l'un sur l'autre à la température ordinaire; mais, si l'on fait passer le mélange des deux gaz à travers un tube chauffé, renfermant du platine en éponge, il y a combinaison et formation d'acide sulfurique anhydre.

Lorsqu'on abandonne à l'air une dissolution d'acide sulfureux dans l'eau, il y a absorption d'oxygène et formation d'acide sulfurique. Cette circonstance rend très-difficile la préparation, et surtout la conservation, d'une dissolution d'acide sulfureux à l'état de pureté. Pour préparer cette dissolution, il faut employer de l'eau

récemment bouillie, remplir presque entièrement le flacon, et faire passer le gaz rapidement, afin d'éviter autant que possible la rentrée de l'air. Lorsque la dissolution est saturée, on bouche le flacon et on le retourne.

L'eau dissout ainsi environ 50 fois son volume de gaz acide sulfureux. La chaleur chasse complétement le gaz de sa dissolution, et celle-ci, maintenue pendant quelque temps en ébullition, n'en conserve plus de traces. Si l'on sature de gaz acide sulfureux de l'eau maintenue à une température inférieure à 0°, il se sépare des cristaux qui sont formés par des hydrates définis de cet acide.

Pour préparer économiquement la dissolution d'acide sulfureux, on chauffe l'acide sulfurique concentré avec du charbon, ou même avec du bois. Il se dégage un mélange de gaz acide sulfureux et d'acide carbonique. La présence de ce dernier gaz ne nuit pas, soit qu'on veuille dissoudre le gaz sulfureux dans l'eau, soit qu'on ait pour objet de le combiner avec des bases. L'acide carbonique, absorbé d'abord par l'eau ou par les bases salifiables, est chassé ensuite, à mesure que la dissolution se sature d'acide sulfureux.

L'hydrogène n'agit pas à froid sur l'acide sulfureux; mais, si l'on fait passer un mélange de ces deux gaz à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il y a décomposition de l'acide sulfureux, formation d'eau, et dépôt de soufre.

L'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré ne réagissent pas, quand les deux gaz sont secs; mais, lorsqu'on mélange leurs dissolutions, ils se décomposent mutuellement, il se forme de l'eau, et du soufre se dépose.

L'acide sulfureux est un acide faible; ses combinaisons avec les bases sont facilement décomposées par les acides énergiques, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, etc.; mais l'acide sulfureux chasse l'acide carbonique des carbonates.

La plupart des matières colorantes organiques sont altérées ou décolorées par l'acide sulfureux : tantôt l'acide enlève de l'oxygène à la substance colorante et la transforme en une matière incolore; tantôt il se combine seulement avec la matière colorante et produit une combinaison incolore. Cette dernière circonstance paraît se présenter avec les feuilles de la rose : la feuille, décolorée par l'acide sulfureux, reprend sa couleur quand on la plonge dans de l'acide sulfurique affaibli.

Cette propriété est utilisée dans les arts pour blanchir les étoffes de laine et de soie. On suspend les étoffes mouillées dans une chambre fermée où l'on brûle du soufre placé dans une terrine; le gaz acide sulfureux se condense sur les étoffes humides et détruit la

matière colorante. Le blanchiment des étoffes de lin et de coton se fait au moyen du chlore, mais ce corps ne peut pas être employé pour blanchir la laine ou la soie, parce qu'il les altère profondément.

On emploie de même l'acide sulfureux pour enlever les taches de fruits rouges sur le linge. A cet effet, on mouille le linge et on le maintient au-dessus d'un petit morceau de soufre que l'on a enflammé ou même de quelques allumettes soufrées auxquelles on met le feu. Il faut ensuite laver le linge, pour enlever complétement la matière colorante altérée; sans cette précaution, la tache reparaitrait souvent quelque temps après.

§ 132. Le chlore et l'acide sulfureux secs n'exercent pas d'action l'un sur l'autre à la lumière diffuse; mais, sous l'influence d'une lumière solaire intense, il y a combinaison des deux gaz et formation d'un composé liquide incolore, très-mobile, que l'on purifie en le distillant sur du mercure qui retient le chlore dissous. La densité de ce liquide est 1,66; il bout à 77°. La densité de sa vapeur est 4,665. Ce liquide a une odeur excessivement vive et suffocante; il résulte de la combinaison de volumes égaux de chlore et d'acide sulfureux, de sorte que sa formule est SO^2Cl. L'eau le décompose promptement, il se forme de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique.

Les deux gaz humides réagissent immédiatement l'un sur l'autre, en produisant des acides chlorhydrique et sulfurique.

Acide sulfureux.......		Acide sulfurique.
Eau...	Oxygène. . ..	Acide sulfurique.
Eau...	Hydrogène....	Acide chlorhydrique.
Chlore..............		Acide chlorhydrique.

$$SO^2Cl + 2HO = SO^3.HO + HCl.$$

Acide sulfurique, SO^3.

§ 133. Nous avons vu (§ 131) que l'acide sulfureux dissous dans l'eau absorbait l'oxygène de l'air et se changeait en acide sulfurique. Cette transformation se fait facilement par les corps oxydants énergiques, tels que l'acide azotique concentré. Si l'on fait passer un courant de gaz acide sulfureux à travers de l'acide azotique concentré et chauffé jusqu'à l'ébullition, l'acide sulfureux se condense entièrement à l'état d'acide sulfurique, et l'acide azotique passe à l'état d'acide hypoazotique.

On obtient également l'acide sulfurique en chauffant du soufre

avec de l'acide azotique; mais il faut un temps assez long pour oxyder complétement le soufre.

Par ces deux procédés, on obtient un mélange d'acide sulfurique, d'acide azotique et d'eau. On distille ce mélange dans une cornue de verre; il passe d'abord de l'acide azotique plus ou moins mêlé d'eau, la température s'élève de plus en plus dans la cornue, et elle finit par atteindre 325°. Elle reste alors stationnaire, et il passe à la distillation un liquide homogène très-acide, composé d'acide sulfurique et d'eau; ce mélange est connu sous le nom d'*acide sulfurique concentré :* nous allons d'abord en étudier les propriétés.

§ 134. L'acide sulfurique concentré forme un liquide d'une consistance oléagineuse, dont la densité à 15° est 1,843; il bout à la température de 325°. Il n'a pas d'odeur; la tension de sa vapeur n'est pas sensible à la température ordinaire; on peut, en effet, laisser pendant plusieurs jours, sous le récipient de la machine pneumatique, deux capsules renfermant, l'une de l'acide sulfurique concentré, l'autre une dissolution de chlorure de baryum, sans que celle-ci se trouble. Or, si l'acide sulfurique émettait des vapeurs sensibles, ces vapeurs, arrivant au contact de la dissolution de chlorure de baryum, la décomposeraient et produiraient du sulfate de baryte insoluble, qui se précipiterait sous la forme d'une poudre blanche.

L'acide sulfurique concentré se congèle à — 35°.

L'acide sulfurique est un des acides les plus énergiques que l'on connaisse; il rougit fortement le tournesol, même quand il est étendu dans un volume d'eau 1000 fois plus grand que le sien; sous l'influence de la chaleur, il chasse la plupart des acides de leurs combinaisons. Cette dernière circonstance dépend, d'abord, de l'énergie de l'acide, puis de la propriété de ne bouillir qu'à une température élevée. C'est surtout par suite de cette dernière propriété que l'acide sulfurique chasse à chaud les acides chlorhydrique et azotique. Mais il est chassé à son tour, sous l'influence de la chaleur, par les acides phosphorique et borique. Ces acides sont cependant plus faibles que l'acide sulfurique à la température ordinaire, mais ils sont encore beaucoup moins volatils.

La distillation de l'acide sulfurique concentré dans une cornue de verre est une opération dangereuse, à cause des soubresauts que produit le liquide en ébullition; ces soubresauts sont tels, que la cornue en est quelquefois soulevée et peut se briser en retombant sur son support. L'ébullition devient plus régulière, si l'on a soin de placer dans la cornue quelques bouts de fil de platine. Les bulles

de vapeur ne se dégagent plus alors sur les parois inférieures de la cornue, mais aux extrémités des fils métalliques. Cependant la distillation de l'acide sulfurique ne peut se faire sans danger dans des cornues de verre qu'en chauffant le liquide, non plus par le fond de la cornue, mais sur ses parois latérales. On place alors la cornue dans une grille annulaire en fil de fer, comme dans la figure 210; les charbons sont disposés autour de la cornue, et le fond

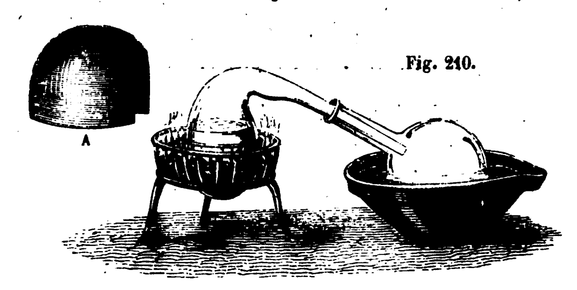


Fig. 210.

de celle-ci reste libre. Pour empêcher les vapeurs de se condenser contre le dôme de la cornue, on la recouvre avec un couvercle en tôle A, qui vient poser sur la grille et qui est échancré de manière à laisser passer le col de la cornue. L'ébullition du liquide a lieu alors contre les parois latérales de la cornue, et sans soubresauts.

L'acide sulfurique concentré est un corps très-avide d'eau. Il enlève très-efficacement la vapeur d'eau qui est contenue dans l'air; aussi avons-nous vu qu'il est fréquemment employé dans les laboratoires pour dessécher les gaz. Son affinité pour l'eau est telle, qu'il détermine souvent la formation de l'eau dans les substances organiques, aux dépens de l'oxygène et de l'hydrogène qu'elles renferment. C'est de cette manière qu'il charbonne les bouchons de liége, avec lesquels on bouche quelquefois les flacons qui le renferment. Le liége, comme la plupart des substances végétales, est une combinaison de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, une partie de l'hydrogène et de l'oxygène se combinent pour former de l'eau, qui s'unit à l'acide sulfurique; le carbone forme avec le reste de l'hydrogène et de l'oxygène une substance d'un brun noir, qui donne au bouchon le même aspect que s'il avait été charbonné par le feu.

Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique concentré dans l'eau, l'acide coule comme un sirop au travers du liquide et forme au fond

du vase une couche distincte qui se dissout lentement dans l'eau surnageante; mais, si on agite les liquides, ils se dissolvent immédiatement avec un grand dégagement de chaleur.

Il est dangereux de verser de l'eau dans de l'acide sulfurique concentré. Une partie de l'eau, en s'unissant à l'acide, dégage une grande quantité de chaleur qui peut réduire instantanément en vapeur une autre portion de l'eau et, par suite, projeter l'acide au dehors du vase. Quand on veut mélanger l'acide sulfurique avec de l'eau, opération qui s'exécute journellement dans les laboratoires, il faut verser l'acide par petit filet dans l'eau, en imprimant à celle-ci un mouvement gyratoire.

L'acide sulfurique concentré, mis en contact avec de la glace ou de la neige, en détermine très-promptement la fusion. L'affinité de l'acide pour l'eau détermine la fusion de la glace; celle-ci, en passant à l'état liquide, absorbe une grande quantité de chaleur qu'elle ne peut prendre qu'au mélange. La combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau dégage au contraire de la chaleur. Il y aura donc élévation ou abaissement de température, suivant que l'un de ces effets l'emportera sur l'autre. Si l'on agite rapidement 4 parties d'acide concentré avec 1 partie de glace pilée, la température s'élèvera jusque vers 100°; mais, si l'on mélange 1 partie d'acide avec 4 parties de glace, la température s'abaissera souvent jusqu'à — 20°.

§ 135. La composition de l'acide sulfurique peut être déterminée de la manière suivante :

On pèse très-exactement, dans un petit ballon de verre, 5 grammes de soufre, sur lequel on verse de l'acide azotique très-concentré. On chauffe modérément; le soufre est changé en acide sulfurique qui reste mêlé avec l'excès d'acide azotique et avec l'eau. Lorsque le soufre a disparu entièrement, on fait bouillir pendant quelque temps; l'acide azotique et une portion de l'eau se dégagent, et il ne reste dans le matras qu'un mélange d'eau et d'acide sulfurique. Pour connaître la proportion d'acide sulfurique réel qui se trouve dans le mélange, on combine cet acide avec une base anhydre qui forme avec lui un sulfate anhydre. La base que l'on choisit de préférence est le protoxyde de plomb, qu'il est facile d'obtenir à l'état de pureté. On pèse une certaine quantité de cet oxyde, 50 grammes, par exemple (cette quantité doit être plus grande que celle qui est nécessaire pour saturer l'acide), et on la verse dans le ballon; l'acide sulfurique se combine avec une portion de l'oxyde de plomb, il se forme du sulfate de plomb, et l'eau devient libre. On chasse l'eau en chauffant le ballon, et, afin d'ob-

tenir une dessiccation complète, on souffle dans le ballon, avec un soufflet à la buse duquel on a adapté un tube de verre, ainsi que nous l'avons dit (§ 107).

On pèse le ballon après refroidissement, et l'on trouve un poids de. 62,5
Si l'on en retranche l'oxyde de plomb ajouté. 50,0
il reste le poids de l'acide sulfurique. 12,5
5 grammes de soufre ont donc produit 12gr,50 d'acide sulfurique.

En opérant de cette manière, il est à craindre que, pendant l'ébullition de la liqueur, il ne se perde une petite quantité d'acide sulfurique; car, au-dessus de 100°, la tension de la vapeur de cet acide est très-sensible.

On peut déterminer la composition de l'acide sulfurique d'une autre manière, exempte de cette cause d'erreur. On transforme encore 5 grammes de soufre en acide sulfurique au moyen de l'acide azotique; mais on fait l'opération dans une petite cornue de verre munie d'un récipient. Les petites quantités d'acide sulfurique entraînées se condensent alors dans le récipient.

Lorsque la transformation du soufre en acide sulfurique est complète, au lieu de chasser l'excès d'acide azotique par la chaleur, ce qui occasionnerait une petite perte d'acide sulfurique, on ajoute de l'eau et l'on verse, dans la liqueur chauffée à l'ébullition, une dissolution de chlorure de baryum. Il se forme un précipité de sulfate de baryte complétement insoluble dans l'eau, lequel est recueilli sur un petit filtre, et soigneusement lavé à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se troublent plus par l'acide sulfurique. On sèche alors le filtre, et on le calcine à l'air dans un petit creuset de platine. Le sulfate de baryte est ainsi complétement séché, le filtre est brûlé et ne laisse qu'un résidu de cendre qui peut être négligé, si le filtre est petit. On prend sur la balance la tare du creuset avec la matière qu'il contient, on enlève ensuite complétement le sulfate, et on replace le creuset vide sur le plateau de la balance. Pour rétablir l'équilibre, il faudra ajouter des poids qui représenteront précisément le poids du sulfate de baryte. Ce poids sera 36gr,25; or l'expérience a montré que 100 parties de sulfate de baryte renferment

Acide sulfurique. . .	34,48
Baryte.	65,52
	100,00;

par conséquent, 36,25 de sulfate renferment 12,50 d'acide sulfurique.

Voici un troisième moyen d'arriver, par synthèse, à la composition de l'acide sulfurique.

On trouve dans la nature du sulfure de plomb PbS, parfaitement pur et bien cristallisé : c'est la *galène* des minéralogistes. On pèse dans un petit ballon une certaine quantité de ce sulfure réduit en poudre très-fine (10 grammes par exemple) et on l'attaque par l'acide azotique concentré, qui le change en sulfate d'oxyde de plomb, $PbO.SO^3$. On reconnaît que la transformation est complète, quand la poudre gris métallique de sulfure de plomb est entièrement changée en poudre blanche. On évapore ensuite à siccité, et l'on dessèche le résidu dans le ballon, comme il a été dit (§ 107). On reconnaît ainsi que les 10 grammes de sulfure de plomb produisent 12,676 de sulfate de plomb; l'augmentation de poids représente l'oxygène absorbé par le soufre et le plomb pour se transformer, le premier en acide sulfurique, et le second en oxyde de plomb. Nous verrons, par la suite, que, dans tous les sulfates neutres, la proportion d'oxygène renfermée dans la base est le $\frac{1}{3}$ de celle que contient l'acide : par suite $\frac{3}{4}$. $2^{gr},676 = 2^{gr},007$ représente la quantité d'oxygène absorbée par le soufre pour se transformer en acide sulfurique.

La composition du sulfate de plomb est d'ailleurs facile à déterminer par synthèse. On pèse dans un creuset de platine 10 grammes d'oxyde de plomb, et l'on verse dessus un excès d'acide sulfurique qui transforme l'oxyde de plomb en sulfate. On chasse l'excès d'acide en chauffant le creuset de platine sur une lampe à alcool, et on le porte jusqu'au rouge. On pèse de nouveau le creuset, après le refroidissement, et l'on obtient le poids du sulfate de plomb. Ce poids sera de $13^{gr},585$; on en conclut que 10 grammes d'oxyde de plomb se combinent avec $3^{gr},585$ d'acide sulfurique; en d'autres termes, que le sulfate de plomb est composé de

Acide sulfurique. . . .	$3^{gr},585$	ou	26,39
Oxyde de plomb. . . .	$10^{gr},000$		73,61
	$13^{gr},585$		100,00

$12^{gr},676$ de sulfate de plomb renferment par conséquent $3^{gr},345$ d'acide sulfurique, qui contient lui-même $2^{gr},007$ d'oxygène.

On arrive donc à ce résultat final, que $3^{gr},345$ d'acide sulfurique renferment $2^{gr},007$ d'oxygène et $1^{gr},338$ de soufre, ou que l'acide sulfurique anhydre est formé de

Soufre.	40,00
Oxygène.	60,00
	100,00

ou, si l'on rapporte cette composition au poids 200 de soufre qui représente son équivalent,

Soufre.........	200
Oxygène.......	300
	500;

ce qui correspond à 1 équivalent de soufre et 3 équivalents d'oxygène; la formule de l'acide sulfurique anhydre est donc SO^3, et son équivalent 500,00.

La composition de l'acide sulfurique peut être également établie par la méthode analytique. Si l'on fait passer l'acide sulfurique concentré en vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en eau qui devient libre, et en un mélange de gaz acide sulfureux et d'oxygène. On reconnaît que ces gaz se trouvent exactement dans le rapport de 2 volumes de gaz acide sulfureux et de 1 volume d'oxygène. Or 2 volumes d'acide sulfureux renferment $\frac{1}{3}$ volume de vapeur de soufre et 2 volumes d'oxygène; l'acide sulfurique renferme donc :

$\frac{1}{3}$ vol. vapeur de soufre pesant....	2,218
3 » oxygène pesant..........	3,318
	5,536;

ce qui donne pour la composition de l'acide sulfurique en centièmes

Soufre.......	40,06
Oxygène.....	59,94
	100,00.

Cette composition diffère peu de celle que nous avons déduite de la méthode synthétique. Il importe, cependant, de remarquer que la méthode analytique que nous venons de décrire est moins précise que les méthodes synthétiques que nous avons exposées plus haut. Elle exige en effet : 1° la mesure en volume de deux gaz, mesure qui présente toujours quelques incertitudes, surtout pour le gaz acide sulfureux qui s'écarte notablement de la loi de Mariotte; 2° elle s'appuie sur la densité de la vapeur de soufre dont nous ne connaissons qu'une valeur approchée, parce que sa détermination expérimentale présente de très-grandes difficultés.

§ 136. L'acide sulfurique concentré, le seul dont nous nous soyons occupés jusqu'ici, n'est pas de l'acide anhydre; il renferme une certaine quantité d'eau qu'il importe de déterminer avec exactitude. On pèse, dans un petit ballon, 100 grammes de protoxyde de plomb bien pur et réduit en poudre fine, et l'on verse avec pré-

caution, au moyen d'une pipette, une certaine quantité de l'acide que l'on veut analyser. (Cette quantité doit être moindre que celle qui est nécessaire pour convertir en sulfate tout l'oxyde de plomb employé.) On pèse de nouveau le ballon, on lui trouve un poids P; l'augmentation de poids (P — 100) donne la quantité d'acide concentré, soumise à l'expérience. On ajoute une petite quantité d'eau, pour favoriser la combinaison de l'acide sulfurique avec l'oxyde de plomb, puis on évapore l'eau et l'on sèche, ainsi qu'il a été dit (§ 107). En pesant de nouveau le ballon, on trouve un poids P', qui se compose des 100 grammes d'oxyde de plomb et de l'acide sulfurique anhydre renfermé dans le poids (P— 100) d'acide concentré; (P—P') représente donc le poids de l'eau qui était contenu dans cet acide.

On trouve, de cette manière, que 100 parties d'acide sulfurique concentré renferment 18,3 d'eau et 81,7 d'acide réel.

Si nous rapportons cette composition au poids 500 d'acide sulfurique réel, qui représente son équivalent, nous trouvons :

Acide sulfurique...........	500,0
Eau........................	112,5
Acide sulfurique concentré...	612,5.

Ces nombres donnent en effet, pour la composition en centièmes,

Acide sulfurique...........	81,64
Eau........................	18,36
	100,00.

Or 112,5 représente précisément 1 équivalent d'eau (§ 88), donc l'acide sulfurique concentré renferme 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'acide sulfurique réel, et sa formule doit s'écrire $SO^3 + HO$ ou $SO^3.HO$. L'équivalent de l'acide sulfurique concentré est 612,5.

L'acide sulfurique monohydraté n'est pas la seule combinaison à proportions définies que l'acide sulfurique puisse former avec l'eau. Si l'on ajoute à l'acide sulfurique concentré un poids d'eau égal à celui qu'il renferme déjà, on obtient un second hydrate $SO^3 + 2HO$, qui cristallise en gros cristaux à une température voisine de 0°. Nous savons que la cristallisation annonce toujours une combinaison définie. Ces cristaux persistent tant que la température ne s'élève pas au-dessus de + 7 à + 8°. On a souvent occasion, dans les laboratoires, d'observer ces cristaux dans les flacons d'acide sulfurique du commerce. Cet acide est rarement à son maximum de concentration, et, pendant l'hiver, une partie se sépare à l'état d'hydrate cristallisé $SO^3 + 2HO$.

Lorsqu'on mélange de l'eau et de l'acide sulfurique concentré, le volume du mélange est toujours plus petit que la somme des volumes des liquides mélangés; on dit alors qu'il y a eu *contraction*. Si v représente le volume de l'acide concentré, v' celui de l'eau, enfin V le volume du liquide après le mélange, la fraction $\frac{V}{v+v'}$ est appelée la *fraction de contraction*. La valeur de cette fraction est la plus petite pour le mélange d'acide sulfurique et d'eau qui correspond à la formule $SO^3 + 3HO$. Cette circonstance a porté les chimistes à regarder cet hydrate comme une troisième combinaison définie de l'acide sulfurique et de l'eau.

Si l'on chauffe, à l'ébullition, les divers hydrates d'acide sulfurique dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre, on reconnaît que l'hydrate $SO^3 + HO$ est le seul qui présente un point d'ébullition constant; les autres hydrates abandonnent de l'eau, et la température de l'ébullition s'élève successivement jusqu'à ce qu'elle ait atteint 325°, qui est le point d'ébullition de l'acide concentré. L'acide $SO^3 + HO$ est donc le seul hydrate qui distille sans altération.

§ 137. On prépare dans les arts un acide sulfurique particulier, qui est connu sous le nom d'*acide sulfurique fumant de Saxe* ou *de Nordhausen*. Cet acide, dont nous indiquerons bientôt la préparation, consiste en une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans de l'acide monohydraté $SO^3 + HO$. Si l'on chauffe avec précaution l'acide sulfurique de Nordhausen dans une cornue de verre, il se sépare en acide sulfurique anhydre qui se dégage à l'état de vapeurs, et en acide monohydraté qui reste dans la cornue. Si l'on reçoit ces vapeurs dans un petit matras à long col, refroidi dans un mélange réfrigérant, elles se condensent sous la forme de longues aiguilles blanches, brillantes, qui forment des masses ressemblant à de l'asbeste. L'acide sulfurique anhydre fond vers 25° et bout entre 30° et 35°; ses vapeurs sont incolores. Il est extrêmement avide d'eau. Si l'on en projette une petite quantité dans ce liquide, on entend un bruit semblable à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau. La combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec l'eau dégage une grande quantité de chaleur; il en résulte que là où l'acide sulfurique anhydre arrive au contact de l'eau, il se développe une haute température, qui réduit en vapeur les particules d'eau contiguës, mais cette vapeur est immédiatement condensée par les couches voisines d'eau froide. Ce sont ces productions de vapeur, suivies de condensations immédiates, qui produisent le sifflement; elles ont lieu également lorsqu'on plonge dans l'eau un corps fortement échauffé, un

fer rouge, par exemple. Si on laisse tomber une goutte d'eau dans un flacon qui renferme de l'acide sulfurique anhydre, il y a production de lumière avec explosion.

L'acide sulfurique anhydre répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Il possède, à la température ordinaire, une tension de vapeur considérable; car il est alors peu éloigné de la température de 35°, à laquelle il entre en ébullition sous la pression ordinaire de l'atmosphère. Au contraire, l'acide sulfurique monohydraté $SO^3.HO$ n'a, dans les mêmes circonstances, aucune tension de vapeur sensible. Il en résulte que, si l'on expose de l'acide sulfurique anhydre à l'air, il dégagera des vapeurs abondantes, mais qui se combineront immédiatement avec la vapeur d'eau de l'atmosphère, et produiront de l'acide hydraté qui se précipitera complétement sous forme de brouillard. Nous avons expliqué de la même manière (§ 102) les fumées que produit à l'air l'acide azotique monohydraté. Il en est de même de toutes les autres substances, gazeuses ou volatiles, qui fument à l'air.

§ 138. On peut préparer immédiatement l'acide sulfurique anhydre, en décomposant par la chaleur le bisulfate de soude $NaO.2SO^3$ qui abandonne ainsi la moitié de son acide sulfurique à une température qui n'est pas assez élevée pour décomposer cet acide.

On mêle 3 parties de sulfate neutre de soude, récemment calciné, et par conséquent anhydre, avec 2 parties d'acide sulfurique concentré. On chauffe graduellement jusqu'au rouge sombre. La matière se boursoufle d'abord en perdant de l'eau, puis elle fond. On la coule alors en plaques que l'on brise; les fragments sont introduits immédiatement dans une cornue de terre, munie d'un récipient que l'on refroidit avec de la glace. On chauffe avec précaution, la moitié de l'acide sulfurique distille à l'état anhydre et se condense dans le récipient. Le résidu de la cornue est du sulfate neutre de soude; on peut le traiter de nouveau par l'acide sulfurique ordinaire, et le faire servir ainsi indéfiniment à la préparation de l'acide sulfurique anhydre.

On obtient également de l'acide sulfurique anhydre en faisant passer un mélange de gaz acide sulfureux et d'oxygène à travers un tube renfermant de la mousse de platine et chauffé au rouge. Les gaz oxygène et acide sulfureux, qui sont sans action l'un sur l'autre lorsqu'on les fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé, se combinent, au contraire, si le tube renferme du platine très-divisé, et cependant le métal ne subit pendant cette expérience aucune altération. Nous trouvons donc encore ici un nouvel exemple de cette influence, mystérieuse et inexpliquée jusqu'ici, que quelques corps

exercent par leur présence sur les combinaisons ou sur les décompositions chimiques, influence que nous avons appelée (§ 91) *action de présence* ou *force catalytique*.

Lorsqu'on refroidit l'acide de Nordhausen au-dessous de 0°, il s'y dépose des cristaux qui appartiennent à un hydrate renfermant moins d'eau que l'acide sulfurique monohydraté, et qui a pour formule $2SO^3 + HO$.

Les sulfates des diverses bases se comportent très-différemment sous l'action de la chaleur. Les sulfates qui renferment des bases très-fortes, telles que la potasse, la soude, la baryte, la chaux, ne subissent aucune altération, même à la température la plus élevée. Les sulfates formés par des bases plus faibles, telles que les oxydes métalliques, sont décomposés à une température plus ou moins élevée. En général, l'acide sulfurique se décompose alors en acide sulfureux et en oxygène. Une portion de ce dernier gaz se combine souvent avec l'oxyde métallique, et le fait passer à un état supérieur d'oxydation. Les sulfates formés par quelques peroxydes, le peroxyde de fer, par exemple, se décomposent à une température tellement basse, que l'acide sulfurique peut s'échapper sans décomposition. C'est sur cette dernière propriété qu'est fondée la préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen.

On prépare accidentellement, dans plusieurs opérations métallurgiques, principalement dans le traitement des minerais de cuivre, de grandes quantités de sulfate de protoxyde de fer, que l'on appelle dans le commerce du *vitriol vert*. La formule de ce sel est

$$FeO.SO^3 + 7HO.$$

Soumis à l'action de la chaleur, le sulfate de fer perd d'abord 6 équivalents d'eau, le septième ne se dégage qu'à une température plus élevée. Si on le chauffe davantage, le protoxyde de fer se change en peroxyde aux dépens de l'acide sulfurique, en absorbant une quantité d'oxygène égale à la moitié de celle qu'il renferme déjà : la moitié de l'acide sulfurique est décomposée et changée en acide sulfureux qui se dégage; il reste un sous-sulfate de peroxyde de fer $Fe^2O^3.SO^3$.

Cette réaction est représentée par l'équation suivante :

$$2(FeO.SO^3) = SO^2 + Fe^2O^3.SO^3.$$

Fe^2O^3 est la formule du peroxyde de fer.

Si l'on élève encore un peu la température, le sous-sulfate de peroxyde de fer se décompose à son tour, l'acide sulfurique devient

libre, et il reste du peroxyde de fer. Le sulfate de peroxyde de fer retient encore un peu d'eau au moment de sa décomposition, de sorte que l'acide sulfurique qui se dégage n'est pas complétement anhydre.

Dans le Hartz, où se fabrique principalement l'acide sulfurique fumant, appelé *acide sulfurique de Nordhausen* (du nom de la petite ville où se trouve l'entrepôt de cet acide), on chauffe le vitriol sur une plaque au contact de l'air, jusqu'à ce qu'il ait perdu la plus grande partie de son eau. On le place ensuite dans des vases en terre A (fig. 211), que l'on dispose sur trois rangs, des deux côtés d'un fourneau de galère; chaque fourneau en renferme ainsi cent vingt. On chauffe avec du bois, jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se dégager, ce que l'on reconnaît facilement aux vapeurs épaisses qu'il produit à l'air. On adapte alors aux premiers vases A, qui font l'office de cornues, des vases B de forme à peu près semblable, mais un peu plus petits, et qui servent de récipients. On place dans ces récipients de l'acide sulfurique concentré ordinaire, qui a beaucoup moins de valeur que l'acide fumant, et on ne le considère comme converti en acide de Nordhausen qu'après lui avoir fait condenser les produits de quatre distillations successives. Il se compose alors à peu près de $\frac{1}{6}$ d'acide sulfurique anhydre et de $\frac{5}{6}$ d'acide monohydraté.

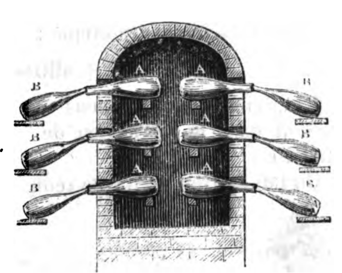


Fig. 211.

On peut préparer dans les laboratoires un acide semblable à celui de Nordhausen. Il suffit de placer, dans une cornue de grès, du peroxyde de fer du commerce, connu sous le nom de *colcothar*, de l'arroser avec de l'acide sulfurique concentré, et de distiller ensuite. On ne recueille pas les premiers produits, parce qu'ils renferment beaucoup d'eau; les derniers sont, au contraire, très-riches en acide sulfurique anhydre.

§ 139. La préparation dans les arts de l'acide sulfurique monohydraté, que l'on appelle aussi quelquefois *acide sulfurique anglais* ou *acide sulfurique obtenu par la méthode anglaise*, est fondée sur les réactions suivantes, que nous avons déjà indiquées précédemment.

1° Le deutoxyde d'azote AzO^2, au contact de l'air en excès, se change en acide hypoazotique AzO^4;

2° L'acide hypoazotique, en présence d'une petite quantité d'eau, se change en acide azotique monohydraté et en acide azoteux.

$$2AzO^4 + HO = AzO^5.HO + AzO^3;$$

3° L'acide azoteux AzO^3, en contact avec une grande quantité d'eau, se change en acide azotique hydraté et en deutoxyde d'azote

$$3AzO^3 + nHO = AzO^5 + nHO + 2AzO^2;$$

par suite, l'acide hypoazotique, en présence d'une grande quantité d'eau, se change en acide azotique hydraté et en deutoxyde d'azote

$$6AzO^4 + nHO = 4AzO^5 + nHO + 2AzO^2;$$

4° L'acide sulfureux SO^2, en présence de l'acide azotique hydraté $AzO^5 + nHO$, se change en acide sulfurique, et transforme l'acide azotique en acide hypoazotique :

$$SO^2 + AzO^5 + nHO = SO^3 + nHO + AzO^4.$$

L'expérience suivante nous représente toutes les réactions qui se passent dans la fabrication de l'acide sulfurique par la méthode anglaise :

On fait arriver, en même temps, dans un grand ballon A (fig. 212)

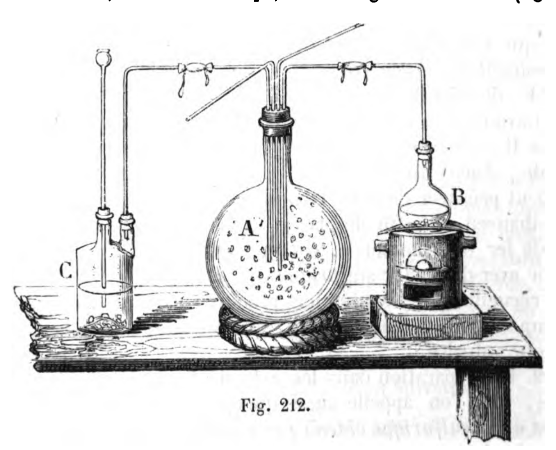


Fig. 212.

dont les parois sont mouillées et qui est rempli d'air, 1° du gaz acide sulfureux obtenu en chauffant dans un ballon B du cuivre avec de l'acide sulfurique concentré, et 2° du gaz deutoxyde d'azote que l'on

prépare dans le flacon C, en faisant réagir du cuivre sur de l'acide azotique étendu.

Le deutoxyde d'azote, en se mêlant à l'air du ballon A, se combine avec l'oxygène et se change en acide hypoazotique AzO^4, lequel, sous l'influence de l'humidité du ballon, se change, à son tour, en acide azotique hydraté et en deutoxyde d'azote. L'acide azotique formé réagit sur l'acide sulfureux, qu'il fait passer à l'état d'acide sulfurique, et se change en acide hypoazotique, qui se décompose de nouveau au contact de l'eau en acide azotique et deutoxyde d'azote. Le deutoxyde d'azote de nouvelle formation, se retrouvant encore en présence de l'oxygène de l'air, se change en acide hypoazotique, et cette succession de réactions remarquables se continue indéfiniment ainsi. De sorte que, tant qu'il reste de l'oxygène dans le ballon, le même deutoxyde d'azote peut transformer une quantité indéfinie d'acide sulfureux en acide sulfurique. On obtient, en effet, ce résultat, en faisant arriver, par l'un des quatre tubes du ballon, un courant lent de gaz oxygène qui remplace celui qui disparaît par suite de la réaction.

Il est évident, d'ailleurs, que le deutoxyde d'azote peut être remplacé avec avantage, dans cette expérience, par un composé quelconque de l'azote plus oxygéné, par l'acide hypoazotique ou par l'acide azotique.

Mais, pour que les choses se passent comme nous venons de le dire, il faut qu'il y ait beaucoup de vapeur d'eau dans le ballon. Celle qui se dégagerait spontanément des parois mouillées à la température ambiante ne serait pas suffisante. Il est nécessaire de chauffer le fond du ballon avec quelques charbons.

Lorsqu'il y a moins d'eau, la réaction change. Supposons qu'il n'existe pas d'eau dans notre ballon, les gaz acides sulfureux et hypoazotique agissent alors difficilement l'un sur l'autre; cependant nous avons vu (§ 132) que, lorsqu'on mêle les deux substances à l'état liquide dans un tube que l'on ferme ensuite à la lampe, la combinaison a lieu au bout d'un certain temps, et qu'il se forme un composé cristallisé qui a pour formule $AzO^3.2SO^3$. S'il existe une petite quantité d'eau dans le mélange gazeux, la réaction a lieu beaucoup plus facilement, et il se forme un composé cristallisé qui est un hydrate du composé précédent $AzO^3.2SO^3$. Cet hydrate se forme constamment dans le ballon et se dépose sur les parois, sous la forme de petites houppes cristallines, si on ne chauffe pas le ballon, c'est-à-dire s'il n'existe que la faible tension de la vapeur aqueuse qui correspond à la température ambiante. Ces cristaux se forment aussi très-souvent dans la fabrication en grand de l'acide sulfurique, et

on leur a donné le nom de *cristaux des chambres de plomb.* On ne doit cependant les regarder que comme accidentels, et il convient même d'éviter leur formation ; car, s'ils ne rencontrent pas ensuite de l'eau pour se décomposer, ils se dissolvent dans l'acide sulfurique, dont ils altèrent la pureté, et retiennent ainsi une portion d'acide azoteux, qui aurait servi à transformer en acide sulfurique une nouvelle quantité d'acide sulfureux.

Dans la fabrication en grand de l'acide sulfurique par la méthode anglaise, le ballon de notre expérience est remplacé par une ou plusieurs grandes chambres C (fig. 213) en charpente, recouvertes inté-

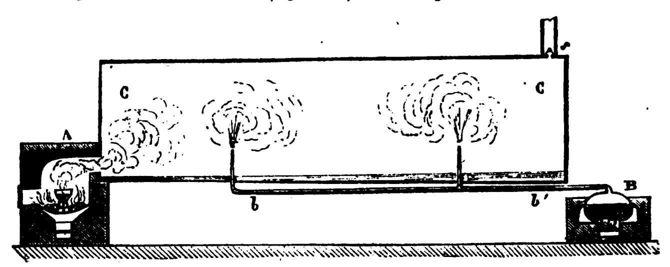


Fig. 213.

rieurement de lames de plomb, exactement soudées les unes aux autres. On prépare alors l'acide sulfureux en brûlant du soufre dans de l'air atmosphérique. La combustion du soufre a lieu dans un fourneau particulier A, sur une grande plaque de tôle façonnée en capsule. Le fourneau est surmonté d'un dôme et d'un large conduit en maçonnerie qui amène les gaz dans la chambre de plomb. Le composé oxygéné de l'azote est du deutoxyde d'azote, des vapeurs nitreuses ou de l'acide azotique. Dans quelques fabriques, on place du nitrate de potasse dans une petite marmite de fonte au milieu de la capsule sur laquelle le soufre brûle. Cette marmite se trouve ainsi chauffée à une température élevée, l'acide sulfureux réagit sur l'azotate de potasse, le transforme en sulfate, et il se dégage du deutoxyde d'azote qui pénètre dans la chambre de plomb, mêlé avec l'acide sulfureux et un excès d'air atmosphérique. Pour que la réaction qui détermine la formation de l'acide sulfurique se produise, il suffit d'injecter dans la chambre, sous une pression élevée, des jets de vapeur fournis par la chaudière B. L'acide sulfurique hydraté tombe alors sous forme de pluie sur le sol de la chambre. La quantité d'azotate de potasse que l'on emploie est environ le $\frac{1}{10}$ de la quantité de soufre brûlé. Une ouverture, pratiquée à la partie supérieure de la chambre, et munie

d'une soupape *s*, donne issue aux gaz restants. Il est important que ces gaz soient dépouillés, aussi complétement que possible, d'acide sulfureux et d'oxyde d'azote; il faut, pour cela, satisfaire à plusieurs conditions :

1° Les proportions de nitre et de soufre que l'on brûle doivent être réglées d'une manière convenable;

2° La quantité de vapeur d'eau injectée doit être proportionnée à la quantité de gaz sur laquelle on opère; si elle est trop petite, la réaction se fait difficilement, il se produit beaucoup de cristaux des chambres de plomb, lesquels font perdre des produits nitreux et altèrent la pureté de l'acide sulfurique. Si la quantité de vapeur est trop grande, on obtient un acide sulfurique très-étendu d'eau, qui nécessite des dépenses considérables pour être amené à l'état de concentration convenable;

3° Il faut donner aux chambres de plomb les plus vastes dimensions, afin que les gaz y séjournent longtemps; elles doivent être disposées de manière que les gaz se mélangent parfaitement. A cet effet, on les divise en plusieurs compartiments, au moyen de lames de plomb percées de quelques ouvertures à leur partie inférieure; ou bien on place plusieurs chambres à la suite les unes des autres, et on les réunit par des tuyaux en plomb. On fait arriver dans chacune des chambres, un ou plusieurs jets de vapeur, que l'on règle convenablement au moyen de robinets. Souvent aussi on brûle le soufre dans plusieurs fourneaux, de manière à faire arriver l'acide sulfureux sur plusieurs points des chambres à la fois. Des registres, convenablement disposés, permettent de régler, et de faire varier à volonté la quantité d'air atmosphérique qui pénètre dans l'appareil.

Dans beaucoup de fabriques, on remplace le deutoxyde d'azote par l'acide azotique. On brûle dans les fourneaux le soufre seul; le mélange d'air atmosphérique et d'acide sulfureux pénètre dans une première chambre de petite dimension, où se déposent les matières étrangères entraînées par le courant gazeux. Un tuyau de plomb amène les gaz mélangés dans une seconde chambre, où l'on fait couler de l'acide azotique d'une manière continue. Cet acide est contenu dans des vases placés à l'extérieur; on le fait tomber dans des capsules de porcelaine disposées en cascade et placées immédiatement au devant de l'orifice du tuyau qui amène le mélange d'acide sulfureux et d'air. Ce courant de gaz chaud vaporise l'acide azotique, en même temps que son acide sulfureux le décompose. Les gaz, intimement mélangés, se rendent successivement dans plusieurs grandes chambres de plomb, où la réaction principale a lieu, au milieu des jets de vapeur que l'on fait arriver en plusieurs

points. On ménage dans les parois de ces chambres quelques petites ouvertures par lesquelles on peut voir à l'intérieur, et reconnaître si le mélange gazeux renferme une quantité convenable de vapeur nitreuse. On règle l'écoulement de l'acide azotique d'après ces observations.

On remplace aujourd'hui, dans plusieurs fabriques, le soufre par des pyrites de fer, c'est-à-dire par un sulfure de fer, FeS^2 que l'on trouve en abondance dans plusieurs localités, et qui revient par conséquent à meilleur marché que le soufre. Ces pyrites continuent de brûler dans un fourneau préalablement échauffé, le soufre se change en acide sulfureux. Mais l'acide sulfurique que l'on obtient ainsi renferme toujours un peu d'acide arsenieux provenant des arseniures métalliques qui accompagnent presque toujours les pyrites de fer.

La fabrication de l'acide sulfurique par la méthode anglaise a pris un grand développement depuis quelques années; les appareils ont été perfectionnés, et on est arrivé au double résultat d'augmenter considérablement la production, et de diminuer notablement la proportion de nitre employée à la fabrication. La figure 214 représente une coupe générale de l'appareil perfectionné que l'on emploie aujourd'hui. (Nous avons supposé que toutes ses parties étaient placées à la suite les unes des autres, bien que cela ne soit pas ordinairement, parce que notre figure devenait ainsi plus intelligible.)

A, A' sont deux fourneaux dans lesquels on brûle le soufre; ces fourneaux sont accouplés. (L'un d'eux A' est supposé coupé dans la figure, afin de faire voir sa disposition intérieure.) Le soufre brûle sur une large plaque en tôle. La chaleur produite par cette combustion est utilisée pour fournir la quantité de vapeur d'eau nécessaire à la réaction dans les chambres de plomb. A cet effet, une chaudière V est placée dans chaque fourneau, immédiatement au-dessus de la sole sur laquelle le soufre brûle. Un tuyau *aa'a"* conduit cette vapeur dans les diverses chambres.

Les deux fourneaux communiquent à une même cheminée *bb'*, qui doit avoir au moins une hauteur de 6 à 7 mètres, afin que les gaz acquièrent une force ascensionnelle assez grande pour traverser les diverses parties de l'appareil. La cheminée *bb'* amène le mélange de gaz acide sulfureux et d'air atmosphérique dans un tambour en plomb BB, où se trouvent disposées des petites tablettes en plomb inclinées. On fait tomber sur la tablette supérieure un courant continu, et convenablement réglé, d'un acide sulfurique concentré, fortement chargé de produits nitreux, et dont nous indiquerons plus loin l'origine. Cet acide est renfermé dans le vase R. L'acide sulfu-

rique coule, en nappes minces et en cascades, le long des planchettes et se réunit sur le fond du tambour. Une partie des produits nitreux

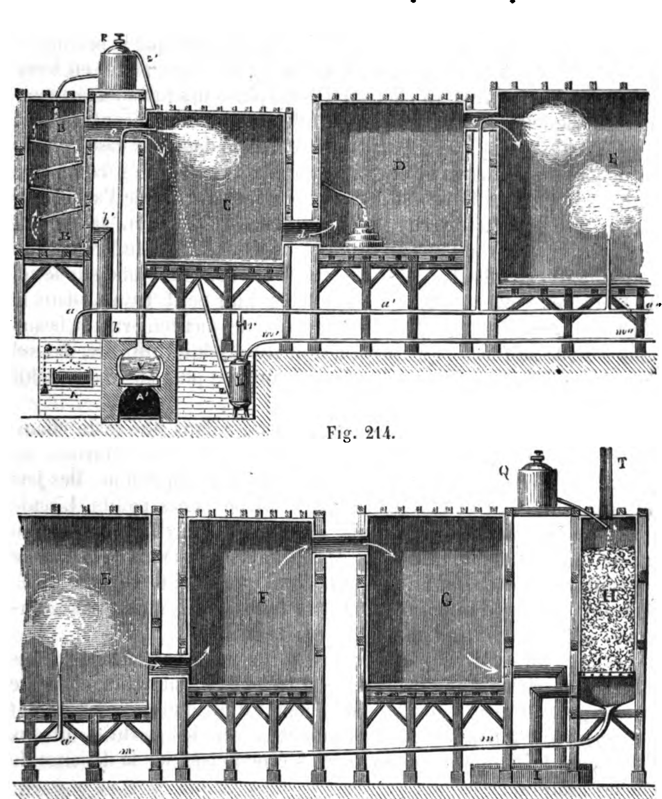


Fig. 214.

réagit sur l'acide sulfureux, qu'elle transforme en acide sulfurique ; le reste se dégage à l'état de gaz au milieu du mélange gazeux d'acide sulfureux et d'air atmosphérique.

Du tambour BB, les gaz sont conduits par le tuyau en fonte *c*, dans une petite chambre en plomb C, de 100 mètres cubes environ de capacité, à laquelle on donne le nom de *dénitrificateur*. A l'origine même du tuyau *c*, on fait arriver dans la chambre C, sous une pression élevée, un jet de vapeur qui fournit l'eau nécessaire à la

réaction des gaz nitreux, oxygène et acide sulfureux. L'acide sulfurique produit tombe sur le sol de la chambre C.

Les gaz se rendent ensuite, par le tuyau *d*, dans une seconde chambre D, ayant à peu près les mêmes dimensions que la première. Au devant de l'orifice du tuyau *d*, est placée une pièce en terre cuite, ayant la forme d'un château d'eau à plusieurs cascades, au sommet de laquelle on fait tomber un filet continu et convenablement réglé d'acide azotique. (Cet acide est renfermé dans des vases placés au dehors de la chambre, et qui ne sont pas représentés dans notre figure.) L'acide azotique est décomposé; il se forme de l'acide sulfurique, et les gaz nitreux, produits dans la réaction, se mêlent avec les gaz sulfureux et l'air atmosphérique. L'acide sulfurique que l'on obtient est très-chargé de composés nitreux; il tombe sur le sol de la chambre D, et coule de là, à l'aide d'un petit tuyau, dans la chambre C, où il se trouve en contact avec des gaz renfermant beaucoup d'acide sulfureux qui lui enlèvent ses produits nitreux. Le sol de la chambre D se trouve, à cet effet, un peu plus élevé que celui de la chambre C.

Les gaz sont amenés ensuite par le tuyau *e* dans une vaste chambre E, où se passe principalement la réaction des gaz sulfureux, nitreux et oxygène, parce que ces gaz y séjournent longtemps. Des jets de vapeur arrivent dans cette chambre sur plusieurs points. L'acide sulfurique produit s'y accumule sur le sol. On y fait arriver en même temps l'acide sulfurique *dénitrifié* de la chambre C, dont le sol se trouve à cet effet un peu plus élevé que celui de la chambre E. Souvent, au lieu d'une seule chambre très-vaste E, on en place plusieurs plus petites à la suite les unes des autres.

Les gaz, au sortir de la chambre E, ne sont pas encore perdus dans l'atmosphère. La température est très-élevée dans cette chambre et une portion assez considérable d'acide sulfurique y existe à l'état de vapeur. De plus, les gaz renferment encore des produits nitreux qu'on peut leur enlever, de manière à économiser sur la dépense de l'acide azotique.

On fait passer les gaz, au sortir de la chambre E, à travers deux tambours en plomb F, G, qui servent de réfrigérants, et dans lesquels sont disposées des tablettes qui interrompent le courant gazeux et facilitent ainsi le dépôt des vapeurs. Les gaz se rendent de là dans un troisième réfrigérant I refroidi extérieurement avec de l'eau; enfin ils arrivent dans un dernier tambour en plomb H, qui a pour but d'absorber les gaz nitreux, et, de là, ils se dégagent dans l'atmosphère par le tuyau T.

Le tambour H est rempli de gros fragments de coke maintenus par

un diaphragme *s*, et sur lesquels on fait tomber un courant continu d'acide sulfurique concentré provenant du vase Q. Cet acide absorbe les vapeurs nitreuses et se rend ensuite, par le tuyau en plomb incliné *mm'm''*, dans un vase L. C'est cet acide sulfurique concentré, et chargé de produits nitreux, que l'on fait remonter ensuite dans le vase supérieur R, pour le faire tomber de là dans le tambour BB, où il se dénitrifie. Une disposition très-simple, et fréquemment employée dans les fabriques, permet d'élever facilement cet acide, du vase L dans le vase R. A cet effet, le haut du vase R communique avec le bas du vase L par le tuyau *zz'*; et le haut du vase L porte un tube, muni d'un robinet *r*, qui s'embranche sur le tuyau général de vapeur *a'aa''*. Pour faire monter le liquide du vase L dans le vase R, il suffit d'ouvrir le robinet *r*; la pression de la vapeur dans la chaudière, pression qui est toujours de plusieurs atmosphères, s'exerce alors à la surface du liquide L, et le fait monter au niveau R. On ferme le robinet *r* quand le vase R est plein.

Dans quelques fabriques on remplace le tambour H par une série de bonbonnes en grès (§ 105 *bis*) à deux tubulures, communiquant entre elles par de larges tuyaux coudés, en grès, et remplies à moitié d'acide sulfurique à 55°. Les produits nitreux sont absorbés par l'acide sulfurique, et, quand cet acide en est fortement chargé, on le fait passer de nouveau dans les chambres.

Au moyen des dispositions que nous venons de décrire, on est parvenu à réduire de moitié la quantité d'acide azotique nécessaire à la conversion de 100 kilogrammes de soufre en acide sulfurique. Avec les anciens appareils on dépensait environ 8 kilogrammes d'acide azotique; dans les appareils modernes, on n'en consomme plus que 4 à 5 kilogrammes.

§ **140.** La dissolution d'acide sulfurique, telle qu'elle sort des chambres de plomb, présente une densité qui varie de 1,35 à 1,50. On la concentre dans des chaudières en plomb, jusqu'à ce qu'elle présente une densité d'environ 1,75. Son point d'ébullition est alors entre 200 et 210°. On ne peut pas pousser plus loin sa concentration dans les chaudières de plomb, parce que le métal serait attaqué. On l'achève dans une grande cornue de platine, où on l'amène à l'état d'acide sulfurique monohydraté ayant pour densité 1,85 et bouillant à 325°.

Acide hyposulfurique, S^2O^5.

§ **141.** Si l'on fait digérer à froid une dissolution d'acide sulfureux avec du peroxyde de manganèse, l'acide sulfureux perd en très-peu

de temps son odeur caractéristique, et la liqueur renferme de l'hyposulfate de protoxyde de manganèse. 2 équivalents d'acide sulfureux se combinent avec 1 équivalent d'oxygène abandonné par le peroxyde de manganèse qui passe à l'état de protoxyde. On a :

$$MnO^2 + 2SO^2 = MnO.S^2O^5.$$

Si l'on fait passer, au contraire, le courant d'acide sulfureux à travers de l'eau *chauffée* renfermant en suspension du peroxyde de manganèse très-divisé, le gaz est encore absorbé; mais la réaction a lieu entre 1 équivalent de peroxyde de manganèse et 1 équivalent d'acide sulfureux, et il se forme du sulfate de protoxyde de manganèse :

$$MnO^2 + SO^2 = MnO.SO^3.$$

Ainsi la réaction est différente suivant la température.

Pour préparer l'acide hyposulfurique dans les laboratoires, on met en suspension, dans l'eau, du peroxyde de manganèse très-divisé, et l'on fait passer à travers le liquide un courant de gaz acide sulfureux. Les deux réactions que nous venons d'indiquer ont lieu simultanément, c'est-à-dire qu'il se forme à la fois du sulfate et de l'hyposulfate de manganèse. On filtre la liqueur et on la décompose par une dissolution de baryte caustique, qui précipite le protoxyde de manganèse, et forme du sulfate et de l'hyposulfate de baryte. Le sulfate de baryte est complétement insoluble dans l'eau et se précipite avec l'oxyde de manganèse, de sorte qu'il ne reste dans la liqueur que de l'hyposulfate de baryte que l'on fait cristalliser par évaporation.

On dissout de nouveau l'hyposulfate de baryte dans l'eau, et on ajoute avec précaution de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que l'addition d'une nouvelle goutte de ce réactif ne trouble plus la liqueur. La baryte se trouve ainsi complétement précipitée à l'état de sulfate, et la liqueur ne renferme que de l'acide hyposulfurique. On évapore cette dissolution sous le récipient de la machine pneumatique et on l'amène ainsi à un état de concentration assez avancé. L'évaporation ne peut pas être faite à chaud; car, lorsque la liqueur se trouve un peu concentrée, l'acide hyposulfurique se décompose par la chaleur en acide sulfureux et en acide sulfurique.

On obtient facilement, par double décomposition, les divers hyposulfates, au moyen de l'hyposulfate de baryte. Il suffit de verser avec précaution, dans la dissolution de l'hyposulfate de baryte, une dissolution étendue de sulfate de la base que l'on désire combiner avec l'acide hyposulfurique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité.

La baryte se trouve ainsi éliminée à l'état de sulfate, et la liqueur renferme l'hyposulfate que l'on peut faire cristalliser.

§ 142. La composition de l'acide hyposulfurique peut être déterminée facilement par l'analyse de l'hyposulfate de baryte.

On calcine un poids connu (5 grammes) d'hyposulfate de baryte anhydre. Ce sel est décomposé; de l'acide sulfureux se dégage, et il reste du sulfate neutre de baryte, dont nous connaissons la composition, et que l'on pèse exactement. On en déduit que 100 parties d'hyposulfate de baryte renferment :

Baryte....................	51,35
Acide hyposulfurique........	48,65
	100,00,

ou, si nous rapportons cette composition au poids 950,0 de baryte qui représente l'équivalent de cette base,

Baryte....................	950,0
Acide hyposulfurique........	900,0
	1850,0.

Si l'hyposulfate de baryte est un sel neutre, et si l'acide hyposulfurique est un acide monobasique, le poids 900 doit représenter l'équivalent de l'acide hyposulfurique, et il doit être égal à la somme des équivalents de ses éléments constituants. Or on obtient le nombre 900,0, en ajoutant 2 équivalents de soufre et 5 équivalents d'oxygène; la composition de l'acide hyposulfurique est donc :

2 éq. soufre.............	400,0	44,44
5 » oxygène............	500,0	55,56
1 » acide hyposulfurique.	900,0	100,00.

Cette composition peut être vérifiée par une analyse directe. En effet, prenons 5 grammes d'hyposulfate de baryte sec, et traitons-les par l'acide azotique concentré et bouillant; l'acide hyposulfurique sera transformé en acide sulfurique, dont la moitié seulement se trouvera saturée par la baryte. Mais, si l'on ajoute à la liqueur du chlorure de baryum, tout l'acide sulfurique sera précipité à l'état de sulfate de baryte. Nous trouverons que le poids du sulfate de baryte obtenu est précisément le double de celui qui a été trouvé par la calcination de l'hyposulfate.

Nous en conclurons que 100 parties d'hyposulfate de baryte renferment :

Soufre....................	21,53
Oxygène..................	26,91
Acide hyposulfurique.........	48,44.

Acide hyposulfureux, S^2O^2.

§ 143. Cet acide n'a pas été isolé jusqu'ici; on ne le connaît qu'en combinaison avec les bases.

On obtient les hyposulfites dans plusieurs circonstances :

Si l'on fait bouillir une dissolution de sulfite de soude ou d'un autre sulfite avec de la fleur de soufre en excès, on voit qu'une grande quantité de soufre se dissout, et le sulfite de soude, $NaO.SO^2$, se transforme en hyposulfite, $NaO.S^2O^2$. Ce sel cristallise facilement

Si l'on verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution très-froide d'hyposulfite de soude, la liqueur ne se trouble pas dans les premiers instants; mais bientôt il se forme un précipité de soufre et il se dégage de l'acide sulfureux.

On obtient encore des hyposulfites dans d'autres circonstances.

Un morceau de zinc disparaît dans une dissolution d'acide sulfureux, sans qu'il y ait dégagement de gaz hydrogène. L'oxydation a lieu aux dépens d'une portion de l'oxygène de l'acide sulfureux qui passe à l'état d'acide hyposulfureux, et la liqueur renferme un mélange de sulfite et d'hyposulfite de zinc; on a

$$2Zn + 3SO^2 = ZnO.S^2O^2 + ZnO.SO^2.$$

Les dissolutions des sulfures alcalins, abandonnées au contact de l'air, absorbent promptement de l'oxygène et se transforment en hyposulfites.

Lorsqu'on fait bouillir des dissolutions de potasse, de soude, de baryte, avec un excès de soufre, on obtient des hyposulfites mélangés avec des sulfures saturés de soufre. Ainsi, avec la potasse, on a la réaction suivante :

$$3KO + 12S = 2KS^5 + KO.S^2O^2.$$

§ 144. On détermine la composition de l'acide hyposulfureux par l'analyse de l'hyposulfite de baryte.

10 grammes d'hyposulfite de baryte sec sont traités par l'acide azotique concentré et bouillant, lequel transforme le sel en sulfate de baryte que l'on pèse.

On en déduit que 100 parties d'hyposulfite de baryte renferment

Baryte........................	61,29
Acide hyposulfureux..............	38,71
	100,00,

ou en équivalents,

1 éq. baryte....................	950,0
1 » acide hyposulfureux.........	600,0
1 » hyposulfite de baryte........	1550,0.

La composition de l'acide hyposulfureux est donc :

2 éq. soufre............	400,0	66,66
2 » oxygène..........	200,0	33,34
1 » acide hyposulfureux.	600,0	100,00.

Cette composition peut être vérifiée par une analyse semblable à celle que nous avons décrite (§ 142).

Acide hyposulfurique monosulfuré, S^3O^5.

§ 145. L'acide hyposulfurique monosulfuré s'obtient dans les circonstances suivantes : on sursature une dissolution de baryte avec de l'acide sulfureux, on obtient ainsi du bisulfite de baryte. Ce bisulfite est mis à digérer pendant plusieurs jours avec du soufre en fleur, à une température de 50° environ. La liqueur se colore d'abord en jaune, puis elle se décolore. Par le refroidissement, il se dépose un sel cristallisé en longues aiguilles blanches : c'est l'hyposulfate monosulfuré de baryte. En versant avec précaution de l'acide sulfurique dans la dissolution de ce sel, on isole l'acide hyposulfurique monosulfuré. Sa dissolution peut être concentrée sous le récipient de la machine pneumatique, mais, par la chaleur, elle se décompose facilement en acide sulfureux et soufre.

L'analyse de l'acide hyposulfurique monosulfuré se fait de la même manière que celle des composés précédents; on reconnaît que son équivalent est 1100,0 et qu'il renferme :

3 éq. soufre............	600,0	54,54
5 » oxygène...........	500,0	45,46
	1100,0	100,00.

Acide hyposulfurique bisulfuré, S^4O^5.

§ 146. Ce composé s'obtient en dissolvant de l'iode dans une dissolution d'hyposulfite de baryte; voici la réaction suivant laquelle il se forme :

$$2(BaO.S^2O^2) + Io = BaIo + BaO.S^4O^5.$$

Ainsi la liqueur renferme de l'iodure de baryum et le sel de baryte

formé par le nouvel acide. Ce sel, étant moins soluble que l'iodure de baryum, se sépare par cristallisation. Pour isoler l'acide, on décompose le sel de baryte par une quantité convenable d'acide sulfurique. La dissolution d'acide hyposulfurique bisulfuré peut être concentrée dans le vide; elle se décompose par l'ébullition.

La composition de ce corps se détermine par l'analyse du sel de baryte. On trouve ainsi que son équivalent est 1300,0 et que sa composition est la suivante :

4 éq. soufre........ ..	800,0	61,54
5 » oxygène..	500,0	38,46
	1300,0	100,00.

Acide hyposulfurique trisulfuré, S^5O^5.

§ 147. L'acide hyposulfurique trisulfuré se forme lorsqu'on décompose les chlorures de soufre par une dissolution d'acide sulfureux ou même par l'eau pure; mais la réaction qui lui donne naissance n'a pas encore été bien étudiée. Cet acide forme avec la baryte un sel qui cristallise, et c'est de l'analyse de ce sel que l'on a déduit la composition de l'acide.

L'acide hyposulfurique trisulfuré renferme

5 éq. soufre..........	1000,0	66,67
5 » oxygène.........	500,0	33,33
	1500,0	100,00.

Il est à remarquer que la composition de l'acide hyposulfurique trisulfuré est identique avec celle de l'acide hyposulfureux. Ces acides sont des *composés isomères*. Mais leurs sels ont des compositions très-différentes, car les quantités de bases que ces acides saturent sont entre elles comme 5 : 2.

Récapitulation des combinaisons du soufre avec l'oxygène. Établissement de l'équivalent du soufre.

§ 148. Les sept combinaisons du soufre avec l'oxygène, que nous venons d'étudier, présentent les compositions suivantes :

Acide hyposulfureux...........	Soufre...	66,66
	Oxygène..	33,34
		100,00.

Acide hyposulfurique trisulfuré..	Soufre...	66,66
	Oxygène..	33,34
		100,00.
Acide hyposulfurique bisulfuré..	Soufre. .	61,54
	Oxygène..	38,46
		100,00.
Acide hyposulfurique monosulfuré.	Soufre...	54,54
	Oxygène..	45,46
		100,00.
Acide sulfureux..............	Soufre...	50,00
	Oxygène..	50,00
		100,00.
Acide hyposulfurique..........	Soufre...	44,44
	Oxygène..	55,56
		100,00.
Acide sulfurique.............	Soufre...	40,00
	Oxygène..	60,00
		100,00.

Rapportons la composition de ces différents corps à une même quantité, 100 de soufre, nous trouvons :

Acide hyposulfureux..........	Soufre...	100,00
	Oxygène..	50,00
		150,00.
Acide hyposulfurique trisulfuré..	Soufre...	100,00
	Oxygène..	50,00
		150,00.
Acide hyposulfurique bisulfuré..	Soufre...	100,00
	Oxygène..	62,50
		162,50.
Acide hyposulfurique monosulfuré.	Soufre...	100,00
	Oxygène..	83,33
		183,33.
Acide sulfureux..............	Soufre...	100,00
	Oxygène..	100,00
		200,00.

Acide hyposulfurique...........	Soufre...	100,00
	Oxygène..	125,00
		225,00.
Acide sulfurique.............	Soufre...	100,00
	Oxygène..	150,00
		250,00.

Si nous comparons les quantités d'oxygène qui sont combinées avec un même poids de soufre, nous trouvons qu'elles sont entre elles comme les nombres

$$1 : 1 : \tfrac{5}{4} : \tfrac{5}{3} : 2 : \tfrac{5}{2} : 3.$$

Supposons que la combinaison la moins oxygénée, l'acide hyposulfureux, soit formée de 1 équivalent de soufre et de 1 équivalent d'oxygène = 100. Il est clair que nous obtiendrons l'équivalent du soufre en posant la proportion :

$$50,00 : 100,00 :: 100 : x, \quad \text{d'où} \quad x = 200 ;$$

L'acide hyposulfureux prendra donc la formule..	SO
L'acide hyposulfurique trisulfuré..............	SO
L'acide hyposulfurique bisulfuré....	$SO^{\frac{5}{4}}$
L'acide hyposulfurique monosulfuré............	$SO^{\frac{5}{3}}$
L'acide sulfureux..........................	SO^2
L'acide hyposulfurique....................	$SO^{\frac{5}{2}}$
L'acide sulfurique.........................	SO^3

Si les formules que nous venons d'écrire représentent réellement les équivalents de ces divers acides, les valeurs numériques de ces équivalents, c'est-à-dire les poids de ces acides, qui se combinent avec 1 équivalent de base pour former un *sel neutre anhydrique*, seront les suivantes :

Acide hyposulfureux.........................	300,0
Acide hyposulfurique trisulfuré............	300,0
Acide hyposulfurique bisulfuré.............	325,0
Acide hyposulfurique monosulfuré..........	366,7
Acide sulfureux............................	400,0
Acide hyposulfurique.......................	459,0
Acide sulfurique...........................	500,0

Or nous avons vu, par l'expérience directe, que les poids de ces divers acides qui se combinent avec 1 équivalent de base, avec le

poids 958,0 de baryte, par exemple, pour former des sels neutres anhydres sont :

Acide hyposulfureux	600,0
Acide hyposulfurique trisulfuré	1500,0
Acide hyposulfurique bisulfuré	1300,0
Acide hyposulfurique monosulfuré	1100,0
Acide sulfureux	400,0
Acide hyposulfurique	900,0
Acide sulfurique	500,0

Ainsi l'expérience directe nous montre que les équivalents de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique sont en effet ceux que nous avons admis par hypothèse ; mais qu'il n'en est pas de même pour les autres acides. Les équivalents des acides hyposulfureux et hyposulfurique sont 2 fois plus forts ; l'équivalent de l'acide hyposulfurique monosulfuré est 3 fois, celui de l'acide hyposulfurique bisulfuré est 4 fois ; enfin, l'équivalent de l'acide hyposulfurique trisulfuré est 5 fois plus grand que ceux que nous avons supposés.

Les formules de ces diverses combinaisons seront donc les suivantes :

Acide hyposulfureux	S^2O^2
Acide hyposulfurique trisulfuré	S^5O^5
Acide hyposulfurique bisulfuré	S^4O^5
Acide hyposulfurique monosulfuré	S^3O^5
Acide sulfureux	SO^2
Acide hyposulfurique	S^2O^5
Acide sulfurique	SO^3

Le nombre 200,0, que nous adopterons pour l'*équivalent* du soufre, jouit donc de la propriété de représenter la composition des nombreuses combinaisons du soufre avec l'oxygène par des formules entières, *les plus simples possible.* De plus, les valeurs numériques des équivalents de ces combinaisons, calculées d'après les formules, sont égales à celles que l'on obtient en déterminant par l'expérience les poids de ces composés, qu'il faut prendre pour former des *sels neutres anhydres* avec 1 équivalent de base.

Nous verrons, par la suite, que ce poids 200 de soufre, choisi pour équivalent, donnera, pour toutes les autres combinaisons du soufre, des formules très-simples, et, lorsque ces combinaisons se-

ront acides, leurs formules satisferont en outre à la seconde condition que nous venons d'indiquer.

Dans la théorie atomique, on suppose que 1 atome d'acide sulfureux est composé de 1 atome de soufre et de 2 atomes d'oxygène; que 1 atome d'acide sulfurique est formé de 1 atome de soufre et de 3 atomes d'oxygène.

Les formules atomiques des combinaisons du soufre avec l'oxygène seront donc les mêmes que leurs formules en équivalents, et le poids de l'atome du soufre sera égal à 200.

COMBINAISON DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide sulfhydrique, HS.

§ 149. Le soufre et l'hydrogène ne se combinent pas directement, même lorsqu'ils sont chauffés jusqu'à la chaleur rouge; mais il y a combinaison partielle lorsqu'on fait passer du gaz hydrogène et de la vapeur de soufre à travers un tube chauffé à 400° et rempli de pierre ponce concassée. La pierre ponce détermine la combinaison par sa présence (§ 91) sans subir d'altération.

On obtient une combinaison gazeuse de soufre et d'hydrogène en décomposant certains sulfures métalliques par l'acide sulfurique étendu d'eau. Le sulfure que l'on emploie ordinairement dans les laboratoires est le protosulfure de fer. La réaction est la suivante :

$$FeS + SO^3 + HO = FeO.SO^3 + HS.$$

On emploie le même appareil que pour la préparation du gaz hydrogène. On place dans un flacon à deux tubulures (fig. 215) le sulfure de fer en morceaux, et l'on verse par-dessus une certaine quantité d'eau. On ajoute l'acide sulfurique, successivement, par le tube à entonnoir.

On peut remplacer l'acide sulfurique étendu par l'acide chlorhydrique; la réaction est alors la suivante :

Sulfure de fer........	{ Soufre.................. { Fer....................	Acide sulfhydrique.
Acide chlorhydrique..	{ Hydrogène. .... { Chlore....................	Chlorure de fer.

$$FeS + HCl = FeCl + HS.$$

Le sulfure de fer que l'on emploie dans les laboratoires pour obtenir l'acide sulfhydrique est préparé exprès pour cet usage; mais il renferme souvent de petites quantités de fer métallique qui, au contact de l'acide sulfurique étendu d'eau ou de l'acide chlorhy-

drique, dégage de l'hydrogène. Le gaz acide sulfhydrique se trouve alors mélangé de gaz hydrogène. Dans beaucoup d'expériences, l'hydrogène est sans inconvénient; mais, s'il en devenait un, il faudrait préparer le gaz acide sulfhydrique en traitant le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique. Le sulfure d'antimoine est un produit naturel que l'on rencontre assez abondamment dans quelques filons. Il n'est attaquable que par les acides concentrés. On ne peut pas employer l'acide sulfurique, car, lorsque cet acide est étendu, il n'attaque pas le sulfure d'antimoine, et, s'il est concentré, il décompose le gaz acide sulfhydrique à mesure qu'il se produit. Pour préparer l'acide sulfhydrique avec le sulfure d'antimoine, on place ce sulfure, réduit en poudre fine, dans un petit ballon (fig. 216), et l'on ajoute l'acide chlorhydrique, successivement, par le tube en S. On chauffe avec quelques charbons pour faciliter le dégagement du gaz.

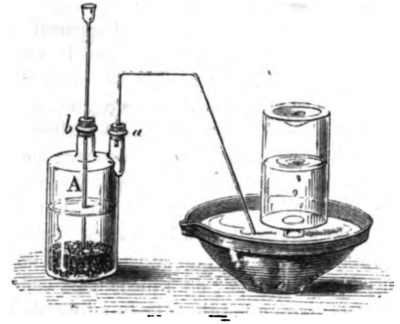


Fig. 215.


Fig. 216.

§ 150. L'acide sulfhydrique est un gaz incolore, doué d'une odeur très-fétide, celle des œufs pourris. Sa densité est de 1,1912. Il se liquéfie sous une pression de 15 à 16 atmosphères à la température ordinaire, et forme alors un liquide très-mobile ayant pour densité 0,9.

Pour obtenir l'acide sulfhydrique liquide, on fait communiquer l'appareil qui dégage le gaz avec la tubulure aspirante d'une pompe

à gaz, à la fois aspirante et foulante, dont la seconde tubulure communique avec un petit ballon A (fig. 217), à parois épaisses, maintenu dans un mélange réfrigérant. En soulevant le piston de la pompe, le gaz de l'appareil remplit le corps de pompe; en le faisant descendre, le gaz est refoulé dans le ballon. On règle le nombre de coups de piston sur la quantité de gaz acide sulfhydrique que dégage l'appareil. Le gaz comprimé se liquéfie dans le ballon; quand celui-ci est plein aux trois quarts, il faut boucher hermétiquement le tube. Mais, comme on ne peut pas y parvenir en fondant le tube à la lampe, parce que la pression est plus grande dans l'intérieur de l'appareil qu'à l'extérieur, on a recours à l'artifice suivant: le tube soudé au ballon se compose d'une partie étroite *ab* et d'une autre plus large *bc*; on a placé dans celle-ci une boulette de mastic, avant d'adapter le tube à la tubulure de la pompe. Cette boulette ne gêne pas le passage du gaz, et, pour fermer hermétiquement l'appareil, il suffit de la fondre, puis de donner un coup de piston qui fasse descendre le mastic fondu dans le tube étroit *ab*, où il se solidifie, et qu'il ferme hermétiquement.

Fig. 217.

On obtient également l'acide sulfhydrique liquide, en abandonnant à une décomposition spontanée, dans un vase fermé, la seconde combinaison du soufre avec l'hydrogène, que nous apprendrons bientôt à connaître sous le nom de *bisulfure d'hydrogène*. On place une certaine quantité de ce bisulfure liquide au fond d'un tube deux fois recourbé, comme le montre la figure 218, et l'on ferme le tube en *b* à la lampe. Le bisulfure se décompose spontanément en soufre, qui se dépose sous forme de cristaux, et en gaz acide sulfhydrique, qui s'accumule dans l'espace vide de l'appareil, où il se liquéfie sous l'effort de sa propre pression. Pour isoler l'acide sulfhydrique du soufre qui s'est déposé, il suffit de refroidir dans un mélange réfrigérant la partie recourbée *cd* (fig. 219); l'acide sulfhydrique distille alors et se réunit en *d*.

Fig. 218.

L'acide sulfhydrique est un gaz des plus vénéneux: il suffit de la présence de $\frac{1}{1200}$ de ce gaz dans l'air pour tuer un oiseau, et de $\frac{1}{100}$ pour faire périr un chien. Les ouvriers qui vident les fosses d'aisances sont souvent exposés à l'asphyxie produite par ce gaz. On la combat par le chlore, qui décompose l'acide sulfhydrique. Mais le chlore doit être administré avec précaution. En pareil cas, le mieux est de se servir d'une serviette imbibée d'acide acéti-

Fig. 219.

que, dans laquelle on place quelques fragments de chlorure de chaux, et que l'on fait respirer au malade.

La chaleur décompose partiellement l'acide sulfhydrique en hydrogène et soufre ; mais, pour obtenir une décomposition complète, il faut faire passer un grand nombre de fois le gaz à travers un tube de porcelaine fortement chauffé.

Le gaz sulfhydrique est combustible : il brûle à l'air avec une flamme bleue, il en résulte de l'eau et du gaz acide sulfureux. Si l'on enflamme le gaz contenu dans une éprouvette, le soufre ne brûle pas complétement, et se dépose en partie sur les parois de l'éprouvette.

Lorsqu'on abandonne un mélange de gaz sulfhydrique et d'air dans un grand flacon, au contact d'un corps poreux et surtout du linge, sous l'influence d'une température de 40 à 50°, il se forme, avec le temps, une quantité notable d'acide sulfurique qui détruit le linge en peu de temps. Cette réaction présente de l'intérêt parce qu'elle explique la formation de l'acide sulfurique et des sulfates dans les localités où se dégage de l'hydrogène sulfuré.

L'oxygène, en dissolution dans l'eau, décompose lentement l'acide sulfhydrique ; il se forme de l'eau, et il se dépose du soufre très-divisé qui rend la liqueur laiteuse. Aussi, pour conserver une dissolution d'acide sulfhydrique, convient-il de la placer dans des flacons bien bouchés que l'on remplit entièrement et que l'on retourne.

Le gaz sulfhydrique donne donc des produits de combustion différents, suivant les circonstances dans lesquelles l'oxydation a lieu : par la combustion vive, il donne de l'eau et de l'acide sulfureux ; au contact d'un corps poreux, et à une température de 40° à 50°, il produit de l'eau et de l'acide sulfurique ; enfin, dissous dans l'eau et au contact de l'air, il donne de l'eau et du soufre qui se dépose.

Le chlore, le brome et l'iode décomposent immédiatement l'acide sulfhydrique, il en résulte du soufre et des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. Si le chlore, le brome et l'iode sont en excès, ils se combinent avec le soufre isolé et forment des chlorure, bromure, iodure de soufre. On utilise cette propriété pour préparer l'acide iodhydrique en dissolution.

Le gaz sulfhydrique est un véritable acide ; il rougit la teinture de tournesol, mais seulement à la manière des acides faibles, c'est-à-dire qu'il ne produit que le *rouge vineux* ; tandis que les acides énergiques, tels que les acides azotique et sulfurique, produisent la couleur *pelure d'oignon*. Ses propriétés acides sont donc faiblement développées, aussi lui donne-t-on souvent le nom de *gaz hydrogène sulfuré* (§ 52).

L'eau dissout 2 ½ à 3 fois son volume de gaz acide sulfhydrique. Cette dissolution se prépare dans un appareil de Woolf, en ayant soin de mettre dans les flacons de l'eau récemment bouillie, et, par suite, privée d'air. La dissolution, chauffée, abandonne entièrement le gaz. L'alcool dissout 5 à 6 fois son volume de gaz acide sulfhydrique. L'eau saturée de sel marin n'en dissout plus qu'une très-petite quantité.

La dissolution d'acide sulfhydrique est très-employée dans les laboratoires; on s'en sert pour précipiter, à l'état de sulfures, un grand nombre de métaux de leurs dissolutions salines. Ces sulfures, en général insolubles, ont souvent des couleurs caractéristiques qui suffisent pour reconnaître les métaux auxquels ils appartiennent. Ainsi la dissolution d'acide sulfhydrique permet de reconnaître les moindres traces d'oxyde de plomb qui se trouvent dans une liqueur, par la coloration brune ou noire qu'elle y développe. Réciproquement, les sels de plomb permettent de démontrer la présence des plus petites quantités d'acide sulfhydrique. On se sert souvent, à cet effet, dans les laboratoires, de petites bandes de papier qui ont été imbibées d'une dissolution d'acétate de plomb. Ces bandes de papier sont incolores, mais elles noircissent immédiatement quand on les plonge dans de l'eau qui renferme les plus légères traces d'acide sulfhydrique, ou, lorsque, après les avoir mouillées, on les laisse exposées à l'air dans lequel se trouve une petite quantité de ce gaz.

On rencontre dans la nature quelques eaux minérales qui renferment de l'acide sulfhydrique; on les utilise en médecine sous le nom d'*eaux sulfureuses*.

§ 151. On ne peut pas analyser l'acide sulfhydrique en le décomposant dans une cloche courbe par le potassium, comme on a l'habitude de le faire pour d'autres combinaisons de l'hydrogène avec les métalloïdes, pour l'acide sulfhydrique, par exemple (§ 186). Le potassium décompose bien, il est vrai, le gaz sulfhydrique; mais le sulfure qui en résulte se combine avec l'acide sulfhydrique non décomposé et forme un *sulfhydrate de sulfure de potassium;* de sorte qu'une partie du gaz échappe à la décomposition. Mais on parvient parfaitement à faire cette analyse (fig. 220), en remplaçant le potassium par l'étain. On chauffe avec une lampe à alcool, l'étain


Fig. 220.

se combine avec le soufre, et le gaz hydrogène devient libre. On reconnaît que le volume de gaz reste exactement le même. On s'assure d'ailleurs que la décomposition du gaz sulfhydrique a été complète, en introduisant dans la cloche un fragment de potasse mouillé; s'il reste de l'acide sulfhydrique, celui-ci est absorbé et le volume diminue.

On conclut de l'expérience précédente que 1 volume de gaz acide sulfhydrique renferme 1 volume de gaz hydrogène. Or, si de la densité du gaz acide sulfhydrique.................. ... 1,1912
on retranche la densité de l'hydrogène. 0,0692

il reste... 1,1220
qui est à très-peu près égal au sixième de la densité de la vapeur de soufre $=\frac{6,6546}{6}=1,109$.

On conclut de là que 1 volume de gaz acide sulfhydrique est formé de 1 volume de gaz hydrogène et de $\frac{1}{6}$ volume de vapeur de soufre; ou, si l'on rapporte cette composition à 2 volumes de gaz hydrogène, équivalent de ce corps, on dira que 2 volumes de gaz acide sulfhydrique renferment 2 volumes de gaz hydrogène et $\frac{1}{3}$ volume de vapeur de soufre. Mais $\frac{1}{3}$ volume de vapeur de soufre représente l'équivalent du soufre gazeux : l'acide sulfhydrique est donc formé de 1 équivalent de soufre et de 1 équivalent d'hydrogène, et l'équivalent du gaz acide sulfhydrique est 2 volumes. Le volume $\frac{1}{3}$, que nous avons choisi pour *équivalent du soufre gazeux*, présente donc encore l'avantage d'exprimer la composition de l'acide sulfhydrique de la manière la plus simple possible.

§ 152. Nous verrons par la suite qu'il existe une analogie remarquable entre les combinaisons du soufre et celles de l'oxygène; aussi doit-on s'attendre à trouver aux combinaisons du soufre avec l'hydrogène une constitution semblable à celle des combinaisons de l'oxygène avec ce corps. L'acide sulfhydrique, cependant, offre à cet égard une anomalie bien digne d'intérêt. Par l'ensemble de ses propriétés, il se place à côté de l'eau, et cette place est si naturelle, que les chimistes, avant que la densité de la vapeur du soufre fût connue, n'avaient pas hésité à lui attribuer la même composition. Mais l'expérience a prouvé depuis que cette analogie supposée n'existait pas, puisque l'acide sulfhydrique, pour 2 volumes d'hydrogène, ne contient que $\frac{1}{3}$ volume de vapeur de soufre, au lieu de 1 volume entier. On a cherché à expliquer cette anomalie, en disant que la molécule de vapeur de soufre est un groupe formé par la réunion de trois molécules chimiques.

Nous avons vu que le poids 1,1912 d'acide sulfhydrique renfermait 0,0692 d'hydrogène et 1,1220 de soufre; par suite, 100 parties en poids d'acide sulfhydrique renferment

Hydrogène.............	5,81
Soufre.......	94,19
	100,00;

et, si l'on calcule cette composition par rapport au poids 12,50 d'hydrogène qui représente l'équivalent de ce corps, on trouve :

Hydrogène.............	12,50
Soufre................	200,00
Acide sulfhydrique......	212,50.

La formule de l'acide sulfhydrique en équivalents sera donc HS; dans la théorie atomique elle sera H^2S ou HS.

L'acide sulfhydrique est donc formé de 1 équivalent de soufre et de 1 équivalent d'hydrogène, et le poids de son équivalent est 212,50.

Bisulfure d'hydrogène, HS^2.

§ 153. Le soufre forme encore une seconde combinaison avec l'hydrogène; celle-ci est un liquide oléagineux, jaunâtre, qui renferme une plus grande quantité de soufre que l'acide sulfhydrique; mais cette quantité n'a pu jusqu'à présent être déterminée avec exactitude, parce qu'il est difficile d'obtenir le bisulfure d'hydrogène à l'état de pureté. On prépare ce corps, en versant une dissolution de polysulfure de calcium ou de potassium dans de l'acide chorhydrique. La liqueur devient laiteuse; on la verse dans un grand entonnoir dont l'ouverture a été préalablement bouchée. Au bout de quelque temps le bisulfure d'hydrogène s'est réuni dans la partie étroite de l'entonnoir sous la forme d'un liquide jaune; on le sépare en débouchant l'entonnoir avec précaution, jusqu'à ce que ce liquide, plus lourd, se soit écoulé. Le bisulfure d'hydrogène ne se conserve bien qu'au contact d'une dissolution d'acide chlorhydrique assez concentrée; il se décompose promptement au contact de l'eau pure ou de l'air; il se dégage alors du gaz acide sulfhydrique, et du soufre se sépare. Nous avons vu (§ 150) comment on utilise cette décomposition spontanée du bisulfure d'hydrogène, pour obtenir l'acide sulfhydrique liquide.

On admet que ce corps est formé de 1 équivalent d'hydrogène et de 2 équivalents de soufre, et on lui donne la formule HS^2.

COMBINAISON DU SOUFRE AVEC L'AZOTE.

Sulfure d'azote, AzS^3.

§ 154. Si l'on fait passer du gaz ammoniac sec à travers du perchlorure de soufre, on obtient d'abord une poudre floconneuse brune qui a pour formule

$$AzH^3.SCl^2,$$

Mais, si l'on continue l'action de l'ammoniaque, la matière brune en absorbe une nouvelle quantité et se change en une substance jaune qui a pour formule

$$2AzH^3.SCl^2.$$

Si l'on traite cette matière jaune par l'eau, elle se décompose en chlorhydrate et hyposulfite d'ammoniaque qui se dissolvent, et en une poudre jaune, formée de soufre libre et de sulfure d'azote. On lave rapidement cette poudre avec un peu d'eau, on la sèche sous le récipient de la machine pneumatique, et on la traite à plusieurs reprises avec de l'éther qui dissout le soufre libre, et laisse le sulfure d'azote.

Le sulfure d'azote est une poudre jaune, qui se décompose lentement en soufre et en azote à une température un peu supérieure à 100°; elle se décompose, au contraire, avec explosion quand on la chauffe brusquement. L'eau décompose le sulfure d'azote, lentement à la température ordinaire, beaucoup plus rapidement à la température de l'ébullition.

§ 155. L'analyse du sulfure d'azote peut se faire très-exactement, en chauffant, avec précaution et successivement, un mélange d'un poids connu de sulfure d'azote et de cuivre métallique dans l'appareil que nous avons décrit (§ 108), et qui nous a servi à déterminer l'azote de l'azotate de plomb. Le soufre se combine avec le cuivre, et l'azote se dégage. Nous avons vu comment on déterminait exactement la proportion de ce dernier corps, et les précautions particulières qu'il convient de prendre dans cette expérience.

On peut aussi doser directement le soufre, en décomposant le sulfure d'azote par l'acide azotique, lequel change le soufre en acide

sulfurique, que l'on précipite par le chlorure de baryum. On a trouvé ainsi que le sulfure d'azote renferme

1 éq. azote...........	175,00	22,58
3 » soufre..........	600,00	77,42
	775,00	100,00

Sa formule AzS^3 correspond à celle de l'acide azoteux AzO^3, ou à celle de l'ammoniaque AzH^3. Il reste cependant encore de l'incertitude sur la composition et sur la nature de ce corps.

SÉLÉNIUM.

Équivalent = 500,0.

§ 156. Le sélénium *, de même que le soufre, peut être obtenu sous les trois états. Solide à la température ordinaire, il fond vers 200°, mais ne devient complétement liquide que vers 250; il prend l'état gazeux, si on l'échauffe jusqu'à 700° environ. Le sélénium solide est d'un brun foncé, sa cassure est conchoïde et vitreuse. Les bords de la cassure sont souvent assez minces pour être translucides; le sélénium montre alors, à la lumière transmise, une couleur d'un beau rouge. C'est la couleur que présente également ce corps lorsqu'il est très-divisé, ou que l'on presse une goutte de sélénium liquide entre deux plaques de verre.

Le sélénium peut exister sous deux modifications qui possèdent des propriétés physiques bien distinctes. La première, que nous appellerons *modification vitreuse*, présente les caractères que nous venons d'indiquer; elle se produit toutes les fois que le sélénium fondu se refroidit, même lentement à l'air. Mais, si l'on chauffe le sélénium vitreux de manière que sa température s'élève très-lentement, au moment où le thermomètre indique 96°, la température s'élève tout d'un coup avec une grande rapidité, et en quelques minutes elle dépasse 200 et 230°. Après le refroidissement, la matière a complétement changé d'aspect, elle est devenue d'un gris bleuâtre et offre un éclat franchement métallique. Sa cassure n'est plus vitreuse, elle est à grains métalliques très-fins et ressemble à celle de la fonte de fer. Le sélénium qui a subi cette *modification métallique* conduit mieux la chaleur que le sélénium vitreux.

Le sélénium ne passe pas brusquement, comme le soufre, de l'état liquide à l'état solide; il devient visqueux avant d'arriver à ce dernier état, et peut être alors tiré en fils très-fins : aussi n'a-t-on pas réussi jusqu'à présent à l'obtenir cristallisé par voie de fusion. La densité du sélénium varie avec sa constitution moléculaire; elle est de 4,28 pour le sélénium vitreux et de 4,80 pour le sélénium métallique.

Le sélénium fondu est d'une couleur brune très-foncée, sa vapeur est d'un jaune intense.

Le sélénium est combustible; il brûle avec une flamme bleuâtre, en répandant une odeur fétide de chou pourri ou de rave; cette

* Le sélénium a été découvert en 1817 par M. Berzélius.

odeur est caractéristique pour ce corps. Il se forme dans sa combustion de l'acide sélénieux et de l'oxyde de sélénium; c'est à ce dernier produit qu'est due l'odeur fétide. L'acide sélénieux est soluble dans l'eau; sa dissolution est facilement décomposée par les corps très-avides d'oxygène; ainsi l'acide sulfureux le réduit et passe à l'état d'acide sulfurique. Le sélénium, devenu libre, se précipite sous la forme d'une poudre rouge.

Les combinaisons du soufre et du sélénium présentent entre elles les plus grandes analogies; c'est pour cela qu'on étudie ordinairement ces deux corps l'un à côté de l'autre.

Le sélénium se trouve dans la nature principalement à l'état de séléniure de plomb; nous verrons par la suite, lorsque nous nous occuperons de ce dernier produit, comment on parvient à en extraire le sélénium.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC L'OXYGÈNE.

§ 157. On connaît deux combinaisons du sélénium avec l'oxygène : ce sont les acides sélénieux, SeO^2, et sélénique, SeO^3, qui correspondent aux acides sulfureux, SO^2, et sulfurique, SO^3. Les chimistes admettent encore l'existence d'un troisième oxyde, auquel ils attribuent l'odeur fétide que le sélénium dégage en brûlant à l'air; mais les propriétés de ce corps ne sont pas connues.

Acide sélénieux, SeO^2.

§ 158. Lorsque le sélénium brûle dans l'oxygène, il se change en acide sélénieux. Pour préparer l'acide sélénieux par la combustion du sélénium, on place un fragment de sélénium dans un tube recourbé *abc* (fig. 221), dont on met l'extrémité *a* en communication avec une petite cornue de verre renfermant du chlorate de potasse. On chauffe ce chlorate de manière à obtenir un dégagement d'oxygène; puis on chauffe la partie *b* du tube recourbé qui renferme le frag-

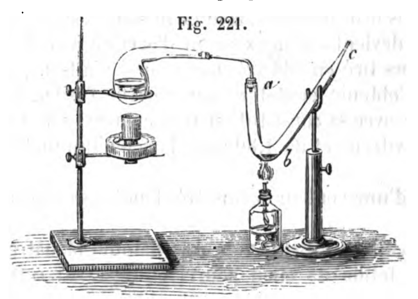


Fig. 221.

ment de sélénium. Ce corps s'enflamme alors, et brûle avec une flamme bleue. L'acide sélénieux vient se condenser à la partie supérieure du tube sous la forme d'aiguilles cristallines blanches.

On obtient également l'acide sélénieux en oxydant le sélénium par l'acide azotique concentré, ou mieux, par un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique. Le sélénium se dissout à l'état d'acide sélénieux, et, si l'on évapore la dissolution, on obtient cet acide sous la forme d'une masse blanche. Nous avons vu que, dans les mêmes circonstances, le soufre se changeait en acide sulfurique.

L'acide sélénieux est très-soluble dans l'eau.

L'acide sélénieux ne retient pas l'oxygène avec beaucoup de force : un grand nombre de substances le lui enlèvent. Le fer et le zinc décomposent l'acide sélénieux dissous, et précipitent le sélénium sous la forme d'une poudre rouge. L'acide sulfureux produit une décomposition semblable.

§ 159. On peut déterminer la décomposition de l'acide sélénieux en cherchant le poids de cet acide produit par 1 gramme de sélénium traité par l'acide azotique. On peut l'obtenir également, en cherchant la quantité de sélénium que donne 1 gramme d'acide sélénieux décomposé par l'acide sulfureux. Enfin, on peut analyser un sélénite, le sélénite de plomb, par exemple, ou le sélénite d'argent. On a trouvé ainsi que l'acide sélénieux renfermait

Sélénium....................	71,43
Oxygène..................	28,57
	100,00.

Acide sélénique, SeO^3.

§ 160. En chauffant ensemble un mélange d'azotate de potasse et de sélénium ou de séléniure de plomb, on obtient du séléniate de potasse, que l'on purifie par des cristallisations successives. Le séléniate de potasse, dissous dans l'eau, est décomposé par une dissolution d'azotate de plomb ; il se précipite du séléniate de plomb insoluble, que l'on recueille sur un filtre. Le séléniate de plomb, bien lavé, est mis en suspension dans l'eau, puis soumis à l'action d'un courant de gaz acide sulfhydrique ; il se forme du sulfure de plomb qui se précipite à l'état d'une poudre noire, et de l'acide sélénique hydraté qui se dissout dans l'eau. On a en effet la réaction

$$PbO.SeO^3 + HS = PbS + SeO^3.HO.$$

La dissolution d'acide sélénique peut être concentrée par la chaleur, la température d'ébullition de la liqueur s'élève jusqu'à 290° environ. Mais, si l'on cherche à la concentrer davantage, on reconnaît que l'acide sélénique se décompose, et que l'oxygène se dégage.

L'acide sélénique est décomposé par l'acide chlorhydrique, il se dégage du chlore, et il se forme de l'acide sélénieux. L'acide sulfureux est sans action sur l'acide sélénique, tandis qu'il décompose immédiatement l'acide sélénieux. Lors donc qu'on veut précipiter le sélénium de l'acide sélénique, il faut commencer par transformer cet acide en acide sélénieux, en faisant bouillir sa dissolution avec l'acide chlorhydrique. On ajoute ensuite de l'acide sulfureux, et l'on fait bouillir de nouveau.

§ 161. L'acide sélénique est un acide très-fort, se rapprochant beaucoup, par ses propriétés, de l'acide sulfurique. On a déterminé sa composition par l'analyse d'un séléniate, du séléniate de plomb, par exemple. Un poids connu p de séléniate de plomb est mis en suspension dans l'eau, et décomposé par l'hydrogène sulfuré, qui précipite le plomb à l'état de sulfure de plomb. Ce sulfure est recueilli sur un petit filtre; après lavage et dessiccation, on le calcine avec le filtre dans un creuset de platine. On transforme ensuite le sulfure de plomb en sulfate, en versant sur la matière de l'acide azotique et quelques gouttes d'acide sulfurique, puis calcinant jusqu'au rouge. Le sulfate de plomb est pesé, et du poids obtenu on déduit par le calcul la quantité p' d'oxyde de plomb qui existe dans le poids p de séléniate de plomb. La quantité d'acide sélénique est donc $(p-p')$.

Mais il est facile de déterminer directement la proportion de sélénium qui existe dans le poids $(p-p')$ d'acide sélénique. Il suffit de concentrer par évaporation la liqueur que l'on a obtenue après la séparation du sulfure de plomb sur le filtre, de faire bouillir cette liqueur concentrée, d'abord avec de l'acide chlorhydrique, qui transforme l'acide sélénique en acide sélénieux, puis avec de l'acide sulfureux, qui décompose l'acide sélénieux et précipite le sélénium. Soit p'' le poids de sélénium obtenu, $(p-p'-p'')$ sera le poids d'oxygène qui forme de l'acide sélénique avec le poids p'' de sélénium.

On a trouvé ainsi que l'acide sélénique renferme

Sélénium...............	62,50
Oxygène...............	37,50
	100,00.

§ 162. En résumé, les deux composés connus du sélénium renferment

Acide sélénieux........	Sélénium......	71,43
	Oxygène.......	28,57
		100,00.
Acide sélénique.......	Sélénium......	62,50
	Oxygène.......	37,50
		100,00.

Si l'on rapporte la composition des deux acides à une même quantité 100 de sélénium, on trouve qu'elle est exprimée de la manière suivante :

Acide sélénieux........	Sélénium......	100,00
	Oxygène.......	40,00
		140,00.
Acide sélénique.......	Sélénium......	100,00
	Oxygène.......	60,00
		160,00.

Ainsi, pour la même quantité de sélénium, l'acide sélénique renferme $1\frac{1}{2}$ fois autant d'oxygène que l'acide sélénieux. La manière la plus simple de formuler en équivalents la composition de ces corps consiste à dire que l'acide sélénieux est composé de 1 équivalent sélénium et 2 équivalents oxygène, et que l'acide sélénique renferme 1 équivalent sélénium et 3 équivalents oxygène. Si l'on admet cette hypothèse, il est clair que l'équivalent en poids du sélénium sera donné par l'une ou par l'autre de ces deux proportions :

$$\left.\begin{array}{l} 28,57 : 71,43 :: 200 : x \\ 37,50 : 62,50 :: 300 : x \end{array}\right\} \quad \text{d'où} \quad x = 500,0.$$

Nous verrons, tout à l'heure, que cette même hypothèse représente, de la manière la plus simple possible, la composition de l'acide sélenhydrique.

§ 163. Mais rappelons, dès à présent, qu'il existe une loi physique, dont nous n'avons pas encore jusqu'ici fait usage, pour fixer la composition des corps en équivalents, et sur laquelle nous nous appuierons souvent par la suite. Nous avons vu dans l'introduction (§ 40) que : *lorsque deux corps présentent des compositions semblables, ils affectent aussi en général des formes cristallines presque*

identiques; et que réciproquement : *lorsque deux corps composés présentent des formes cristallines à peu près identiques, quand ils sont isomorphes, ils ont en général des compositions semblables.* Or l'examen comparé des sulfates et des séléniates a montré que les séléniates et les sulfates d'une même base sont isomorphes; ils doivent, par conséquent, avoir des formules semblables. Si donc nous écrivons la formule de l'acide sulfurique SO^3, nous devrons écrire aussi la formule de l'acide sélénique SeO^3, et, par suite, la formule de l'acide sélénieux SeO^2.

On a trouvé par l'expérience que la densité de la vapeur de l'acide sélénieux était 4,0; par suite : 1 volume d'acide sélénieux gazeux renferme 1 volume d'oxygène. Nous avons vu que l'acide sulfureux gazeux renfermait aussi son volume d'oxygène.

COMBINAISON DU SÉLÉNIUM AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide sélenhydrique, HSe.

§ 164. Le sélénium forme avec l'hydrogène un composé gazeux, l'acide sélenhydrique, analogue à l'acide sulfhydrique : on l'obtient en décomposant le séléniure de fer par l'acide chlorhydrique. L'acide sélenhydrique se dissout dans l'eau; sa dissolution se décompose au contact de l'air, de la même manière que celle de l'acide sulfhydrique. Le sélénium se dépose sous la forme d'une poudre rouge.

L'acide sélenhydrique est un gaz très-vénéneux.

L'acide sélenhydrique est formé de :

Hydrogène..........	12,50	2,44
Sélénium..........	500,00	97,56
	512,50	100,00.

L'équivalent de l'acide sélenhydrique est donc 512,50, et sa formule est HSe.

TELLURE.

Équivalent = 800,0.

§ 165. Le tellure est fort rare*; on le trouve dans la nature, quelquefois à l'état isolé; mais le plus souvent combiné avec des métaux, principalement avec l'or, l'argent, le bismuth et le plomb. Le tellure présente les propriétés physiques d'un métal; il ressemble beaucoup par son aspect à l'antimoine; les propriétés de ses combinaisons le rapprochent, au contraire, du sélénium et du soufre.

Le tellure est d'un blanc d'argent; il présente un éclat métallique très-vif. Il fond à la chaleur rouge sombre, et, par un refroidissement ménagé, il prend une texture cristalline à larges lames brillantes, qui se manifeste nettement dans la cassure. Il est facile de voir, à la disposition des plans de clivage, que la forme primitive du tellure cristallisé est un rhomboèdre de l'angle de 86° 57'. Le tellure peut prendre l'état gazeux, mais il faut pour cela une température très-élevée. On peut, cependant, le distiller, mais cette distillation n'est pas possible avec les cornues de terre ou de porcelaine que l'on chauffe dans nos petits fourneaux mobiles des laboratoires.

On facilite beaucoup la distillation des matières peu volatiles en les chauffant au milieu d'un courant de gaz qui n'exerce pas sur elles d'action chimique. Les matières volatiles émettent des vapeurs sensibles à des températures très-inférieures à celle de leur point d'ébullition. Ainsi l'eau, qui bout à 100° sous la pression ordinaire de l'atmosphère, dégage, à la température ordinaire, des vapeurs notables; le poids de ces vapeurs ne peut pas dépasser, dans un espace limité, un certain maximum qui dépend de la température; mais on conçoit que, si l'on enlève les vapeurs à mesure qu'elles se forment, ce maximum ne pourra pas s'établir, et qu'il y aura constamment émission de nouvelles vapeurs, jusqu'à ce que la substance soit entièrement volatilisée.

Pour distiller le tellure, on le met dans une petite nacelle de platine, que l'on place dans un tube de porcelaine disposé dans un fourneau à réverbère. On fait arriver par l'un des bouts du tube un courant de gaz hydrogène sec, et à l'autre bout, qui doit sortir d'une

* Le tellure a été découvert en 1782 par Müller de Reichenstein, dans les mines d'or de la Transylvanie; mais c'est à Klaproth que l'on doit la connaissance de ses principales propriétés.

certaine quantité hors du fourneau, on adapte un tube de dégagement pour donner issue au gaz. On commence par faire passer un courant de gaz hydrogène à travers l'appareil, pour en chasser complétement l'air atmosphérique; puis on porte le tube de porcelaine à la plus haute température possible, en maintenant le courant de gaz. Le tellure sublimé vient se condenser dans la partie antérieure, plus froide, du tube.

Le tellure a pour densité 6,18. Cette densité est très-considérable, et, sous ce rapport, le tellure se rapproche encore des métaux proprement dits.

Le tellure, chauffé au contact de l'air, s'enflamme et brûle avec une flamme bleuâtre, en répandant une odeur particulière, difficile à caractériser.

On extrait ordinairement le tellure du tellurure d'or et de plomb de la Transylvanie. On traite le minéral réduit en poudre fine par l'acide chlorhydrique étendu pour dissoudre les carbonates, qui l'accompagnent; puis par l'acide sulfurique concentré et bouillant qui transforme le plomb en sulfate de plomb insoluble et le tellure en sulfate d'oxyde de tellure soluble. La dissolution est étendue d'eau chargée d'acide chlorhydrique pour empêcher la précipitation du tellure, puis soumise à un courant de gaz acide sulfureux qui réduit l'oxyde et précipite le tellure en poudre. Pour le purifier, on le distille au milieu d'un courant d'hydrogène, et on le fond ensuite dans un creuset pour le réduire en un seul culot.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 166. Le tellure forme deux combinaisons avec l'oxygène : l'acide tellureux, TeO^2, et l'acide tellurique, TeO^3. On prépare ces deux acides par des méthodes semblables à celles que nous avons employées pour préparer les acides sélénieux et sélénique. Nous ne nous arrêterons donc pas à décrire ces combinaisons.

CHLORE.

Équivalent = 443,2.

§ 167. Le chlore * est un gaz qui se distingue immédiatement de tous ceux que nous avons étudiés jusqu'ici. En effet, ces gaz sont tous incolores, tandis que le chlore est d'un jaune verdâtre; c'est cette propriété qui lui a fait donner son nom (de χλωρός, jaune verdâtre). Si l'on comprime le gaz chlore, de manière à le réduire à un volume 5 fois plus petit que celui qu'il occupe sous la pression ordinaire de l'atmosphère, il se liquéfie; sous la pression ordinaire de l'atmosphère, il se liquéfie par un froid de —34°. Ce liquide, d'un jaune vert, a pour densité 1,33. Il n'a pu être encore congelé par aucun froid. La densité du chlore gazeux est 2,44; c'est-à-dire environ 2 ½ fois celle de l'air.

§ 168. On prépare le chlore en traitant le peroxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique. On met le peroxyde de manganèse pulvérisé dans un ballon de verre (fig. 222), et on verse dessus de l'acide chlorhydrique. Un tube abducteur, adapté au ballon, amène le gaz dans une cloche placée sur la cuve à eau. Dans cette réaction, le peroxyde de manganèse abandonne son oxygène à l'hydrogène de l'acide chlorhydrique; la moitié du chlore devenu libre se combine avec le manganèse pour former du protochlorure de manganèse; l'autre moitié du chlore se dégage.

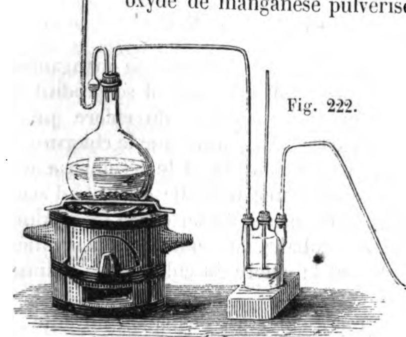


Fig. 222.

Peroxyde de manganèse...	{ Manganèse.......		Protochlorure de manganèse.
	{ Oxygène... }	Eau.	
Acide chlorhydrique.	{ Hydrogène. }		
	{ Chlore. { Chlore..		
	{ Chlore... .		Se dégage.

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

* Le chlore a été découvert en 1774 par Schéele.

On chauffe légèrement le ballon avec quelques charbons pour faciliter la réaction.

Lorsqu'on a besoin d'un dégagement de chlore longtemps prolongé, on ne verse pas immédiatement sur le peroxyde de manganèse toute la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire; on l'introduit successivement par le tube en S.

On obtient un dégagement de chlore plus régulier, en remplaçant l'acide chlorhydrique par un mélange de sel marin et d'acide sulfurique. On met dans un ballon 1 partie de peroxyde de manganèse réduit en poudre fine, 4 parties de sel marin ou chlorure de sodium, et 2 d'acide sulfurique concentré du commerce, que l'on étend de son poids d'eau. Le chlorure de sodium, au contact de l'acide sulfurique et de l'eau, donne naissance à du sulfate de soude et à de l'acide chlorhydrique.

Chlorure de sodium.	Sodium		Oxyde de sodium.	Sulfate de soude.
	Chlore	Acide chlorhydrique.		
Eau	Hydrogène			
	Oxygène		Oxyde de sodium.	
Acide sulfurique				Sulfate de soude.

$$NaCl + HO + SO^3 = NaO.SO^3 + HCl.$$

L'acide chlorhydrique, en présence du peroxyde de manganèse, agit comme nous l'avons précédemment indiqué; il se produit du chlorure de manganèse, du sulfate de soude et du chlore qui se dégage. L'acide sulfurique, en excès, agit encore sur le chlorure de manganèse comme sur le chlorure de sodium; il le décompose avec le concours de l'eau, et il en résulte une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique et du sulfate de manganèse; de sorte que les produits définitifs de la réaction sont des sulfates de soude et de manganèse qui restent dans le ballon, et tout le chlore du chlorure de sodium, qui se dégage à l'état gazeux.

La réaction finale est donc représentée par l'équation suivante :

$$NaCl + MnO^2 + 2SO^3 = NaO.SO^3 + MnO.SO^3 + Cl.$$

Le chlore est plus soluble dans l'eau que les gaz simples que nous avons étudiés jusqu'ici; 1 volume d'eau peut dissoudre 3 volumes de chlore. Cette grande solubilité du chlore dans l'eau empêche de le conserver sur ce liquide, et gêne même pour l'y recueillir. Cependant on y parvient en opérant rapidement et en ayant soin de faire monter le tube abducteur jusque dans la partie supérieure de la cloche; le gaz n'a plus alors à traverser l'eau sous forme de bulles et se trouve moins exposé à son action dissolvante.

On ne peut pas recueillir le chlore sur le mercure, parce qu'il se combine immédiatement avec ce métal, même à la température ordinaire.

Lorsqu'il s'agit d'obtenir le chlore sec, on opère ainsi : après avoir fait passer le gaz dans un premier flacon laveur B (fig. 223)

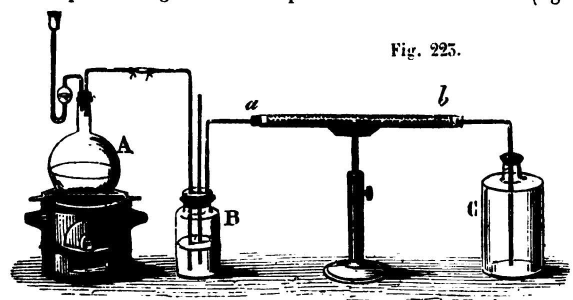


Fig. 223.

renfermant un peu d'eau qui retient l'acide chlorhydrique qu'il aurait pu entraîner, on lui fait traverser un tube *ab* rempli de chlorure de calcium, ou un tube en U rempli de pierre-ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. Ces substances, très-avides d'eau, dessèchent le gaz, qui se rend alors par un nouveau tube au fond d'un flacon C à petite ouverture, et bien desséché lui-même. Le chlore, par suite de sa grande densité, occupe la partie inférieure et s'élève successivement dans le flacon en chassant l'air atmosphérique. Au bout de quelque temps, on peut admettre que le flacon est rempli de chlore, on retire lentement le tube et l'on bouche promptement le flacon avec un bouchon en verre usé à l'émeri.

La dissolution aqueuse de chlore est souvent employée dans les laboratoires et dans les arts. On la prépare, en faisant arriver le chlore dans une série de flacons à trois tubulures, remplis d'eau aux trois quarts, et disposés en appareil de Woolf. Le gaz qui ne se dissout pas dans le premier flacon traverse le liquide que contiennent le second, le troisième et ainsi de suite.

La dissolution aqueuse de chlore présente la même couleur que le gaz. Lorsqu'on enveloppe de glace un des flacons de l'appareil précédent, il ne tarde pas à s'y former une matière floconneuse cristalline, d'un jaune vert plus intense que le liquide qui l'environne. Cette matière est une combinaison du chlore avec l'eau, un hydrate de chlore renfermant 28 de chlore et 72 d'eau. Ces cristaux peuvent être facilement isolés, si la température extérieure est très-basse, comme pendant les grands froids de l'hiver. Il suffit de

les recueillir dans un entonnoir, de les laisser bien égoutter, puis de les comprimer rapidement entre quelques doubles de papier joseph, lui-même refroidi. On les introduit alors dans un tube recourbé *abc* (fig. 224), bouché en *a*. On maintient froide, avec de la glace, la partie *ab* du tube qui renferme l'hydrate, et l'on ferme à la lampe l'extrémité opposée *bc*.



Fig. 224.

L'hydrate de chlore se décompose à quelques degrés au-dessus de zéro. Si l'on chauffe la partie du tube qui renferme l'hydrate de chlore, en la plongeant dans de l'eau à 35°, on voit la matière cristalline se changer en deux couches liquides superposées; l'une de ces couches, d'un jaune foncé, gagne le fond du tube, c'est du chlore liquide; l'autre couche, d'une nuance beaucoup plus claire, est une dissolution saturée de chlore dans l'eau. Si l'on refroidit avec de la glace la branche *bc* du tube, le chlore liquide entre en ébullition dans la branche *ab*, et vient se condenser dans la partie plus froide *bc;* il se trouve ainsi séparé de la dissolution aqueuse.

La solubilité du chlore dans l'eau varie avec la température : à 8°, où elle est la plus grande, 1 volume d'eau dissout 3,04 vol. de chlore. La solubilité va ensuite en diminuant avec la température, et à 50° l'eau n'en dissout plus que 1,09. Elle diminue également avec la température au-dessous de 8°; ainsi à 0° l'eau n'en dissout plus que $1\frac{1}{2}$ fois son volume. Cela tient à ce que, au-dessous de 8°, le chlore forme une combinaison définie, l'*hydrate de chlore*, qui a une solubilité spéciale, moindre que celle du chlore libre.

Le chlore a des affinités puissantes; il se combine directement avec le gaz hydrogène; une explosion se produit toujours; lorsqu'on plonge une allumette enflammée dans un mélange de ces deux gaz. Il se combine directement avec la plupart des métaux. Plusieurs corps, entre autres l'arsenic et l'antimoine, prennent feu quand on les projette en poudre fine dans un flacon rempli de chlore. Si l'on fait passer de la vapeur d'eau et du chlore à travers un tube de porcelaine, l'eau est décomposée, l'oxygène est mis en liberté, et il se forme de l'acide chlorhydrique.

La dissolution aqueuse de chlore agit souvent comme un oxydant énergique; ainsi elle transforme immédiatement l'acide sulfureux en acide sulfurique. L'eau est alors décomposée; il se forme de l'acide chlorhydrique, et l'oxygène à l'état naissant se porte sur l'acide sulfureux :

$$SO^2 + Cl + HO = HCl + SO^3.$$

La dissolution de chlore se conserve sans altération dans l'obscurité et dans un flacon bien bouché; mais, sous l'influence de la lumière solaire, le chlore décompose l'eau; il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide hypochloreux :

$$2Cl + HO = ClO + HCl.$$

Le chlore est employé dans les arts pour le blanchiment des étoffes de lin et de coton, et, en général, pour détruire les couleurs d'origine végétale. Les matières colorantes végétales, comme toutes les autres matières d'origine organique, sont des composés de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, et quelquefois d'azote. Le chlore agit d'une manière énergique sur un grand nombre de ces matières; il les décompose en s'emparant de leur hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique; la matière colorante blanchit en se décomposant. Le plus souvent, cependant, l'eau intervient dans la réaction : l'eau se décompose, son hydrogène forme avec le chlore de l'acide chlorhydrique; son oxygène exerce une action oxydante sur la substance colorante et la transforme en une nouvelle substance, généralement incolore. C'est par suite de réactions semblables que le chlore décolore l'encre ordinaire de l'écriture, dont le principe colorant est une combinaison de sesquioxyde de fer avec une matière organique appelée *tanin*. Si l'on veut faire disparaître complétement l'écriture, il faut, après avoir fait disparaître les caractères par l'eau de chlore, laver la place, à plusieurs reprises, par de l'acide chlorhydrique faible qui dissout complétement le sesquioxyde de fer. Sans cette précaution, les caractères reparaîtraient si l'on mouillait la place avec une dissolution de prussiate de potasse qui donne avec le sesquioxyde de fer un composé bleu. Mais le chlore est sans action sur l'encre de Chine et sur l'encre d'imprimerie, parce que l'élément colorant de ces encres est du carbone très-divisé qui ne se combine pas directement avec le chlore.

Le chlore est également employé pour détruire les miasmes putrides qui se dégagent des matières organiques en décomposition. Ces miasmes sont dus à la présence, dans l'air, de substances organiques, qui s'y trouvent, cependant, en quantités tellement petites, que l'analyse chimique n'a pas réussi, jusqu'à présent, à les mettre en évidence. Le chlore détruit ces substances en s'emparant de leur hydrogène.

Le chlore agit comme poison sur l'économie animale. Respiré en petite quantité il provoque la toux; lorsqu'on reste longtemps exposé à son action, il peut produire des accidents plus graves, des crachements de sang, etc., etc.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 169. Ces combinaisons sont très-nombreuses ; on en connaît cinq bien définies, et quelques autres plus complexes, qu'on peut considérer comme résultant de l'union des premières entre elles.

Les cinq combinaisons les plus importantes sont :

1°	L'acide hypochloreux.......	ClO
2°	L'acide chloreux...........	ClO^3
3°	L'acide hypochlorique......	ClO^4
4°	L'acide chlorique...........	ClO^5
5°	L'acide perchlorique......	ClO^7

Nous commencerons par l'acide chlorique, qui peut être considéré comme le point de départ de toutes les autres combinaisons.

Acide chlorique, ClO^5.

§ 170. Lorsqu'on fait passer du chlore, jusqu'à saturation, dans une dissolution concentrée de potasse, il se sépare, au bout de quelque temps, des paillettes cristallines blanches de chlorate de potasse ; la liqueur renferme beaucoup de chlorure de potassium et la petite quantité de chlorate de potasse qu'elle peut retenir en dissolution. La réaction a lieu entre 6 équivalents de chlore et 6 équivalents de potasse ; il se forme 5 équivalents de chlorure de potassium, KCl, et 1 équivalent de chlorate de potasse, $KO.ClO^5$, c'est-à-dire que l'on a l'équation

$$6KO + 6Cl = 5KCl + KO.ClO^5.$$

On purifie le chlorate de potasse en le dissolvant dans l'eau bouillante ; la plus grande partie se dépose sous forme de cristaux, pendant le refroidissement de la liqueur.

C'est au moyen du chlorate de potasse que l'on prépare l'acide chlorique et toutes les autres combinaisons du chlore avec l'oxygène.

Pour préparer l'acide chlorique, on verse, dans une dissolution de chlorate de potasse, un excès d'acide hydrofluosilicique ; il se forme un précipité gélatineux d'hydrofluosilicate de potasse insoluble, et l'acide chlorique reste dans la liqueur. Si l'on ne versait que la quantité d'acide hydrofluosilicique exactement nécessaire pour précipiter la potasse, l'acide chlorique resterait seul dans la dissolution. Mais, comme l'hydrofluosilicate de potasse est un précipité gélatineux transparent, que l'on distingue à peine au milieu de la liqueur, il n'est pas possible de juger du moment où la potasse est

complétement précipitée, et l'on est obligé de mettre un excès d'acide hydrofluosilicique. La liqueur filtrée renferme donc un mélange d'acide chlorique et d'acide hydrofluosilicique; on la sature par une dissolution de baryte jusqu'à ce qu'elle prenne une légère réaction alcaline. La baryte forme avec l'acide hydrofluosilicique un sel insoluble, et, avec l'acide chlorique, un chlorate soluble. On évapore la liqueur après l'avoir filtrée de nouveau, et on obtient le chlorate de baryte cristallisé.

On isole l'acide chlorique, en dissolvant le chlorate de baryte dans l'eau et en versant avec précaution de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On sépare le sulfate de baryte sur un filtre, et l'on rapproche la liqueur, qui ne renferme plus que l'acide chlorique, sous le récipient de la machine pneumatique; on peut l'amener ainsi à la consistance sirupeuse.

On ne peut pas avoir recours à la chaleur pour concentrer la dissolution d'acide chlorique, parce qu'elle se décompose promptement à une température qui dépasse 40°. Il se forme deux acides dont l'un, plus oxygéné, l'acide perchlorique, ClO^7, reste dans la liqueur, et l'autre, moins oxygéné, l'acide chloreux, ClO^3, se dégage sous la forme d'un gaz jaune, ou se décompose immédiatement en chlore et en oxygène, suivant la température.

Un papier bleu de tournesol, plongé dans une dissolution d'acide chlorique, rougit dans les premiers instants; mais bientôt il se décolore aussi complétement que lorsqu'on le plonge dans une dissolution de chlore.

Si l'on verse quelques gouttes d'une dissolution concentrée d'acide chlorique sur un linge ou sur une feuille de papier, et qu'on les sèche ensuite à une douce chaleur, les parties qui ont été mouillées prennent feu et brûlent avec déflagration.

L'acide chlorique, mêlé à une dissolution d'acide chlorhydrique, dégage du chlore en abondance; la réaction est représentée par l'équation suivante :

$$ClO^5 + 5HCl = 6Cl + 5HO.$$

Les corps facilement oxydables décomposent l'acide chlorique en s'emparant de son oxygène; ainsi, au contact de l'acide chlorique, l'acide sulfureux se change en acide sulfurique; l'acide phosphoreux en acide phosphorique.

§ 171. La composition de l'acide chlorique se déduit facilement de celle du chlorate de potasse, lequel est un sel anhydre dont l'analyse peut être faite avec beaucoup d'exactitude.

Nous calcinerons un poids p de chlorate de potasse dans un creu-

set de platine; l'oxygène se dégagera, et il restera un poids p' de chlorure de potassium; $(p - p')$ représente donc l'oxygène qui existait dans l'acide chlorique et dans la potasse.

Si nous connaissons la composition du chlorure de potassium, nous saurons immédiatement la quantité c de chlore et la quantité k de potassium qui existe dans le poids p' de chlorure de potassium. Nous saurons donc qu'un poids p de chlorate de potasse renferme un poids,

k de potassium,
c de chlore,
$p - p'$ d'oxygène.

Mais supposons que la composition du chlorure de potassium ne nous soit pas connue, nous la déterminerons facilement de la manière suivante :

Nous dissoudrons dans l'eau un poids connu p' de chlorure de potassium, et nous verserons dans la dissolution un excès d'azotate d'argent ; il se formera un précipité de chlorure d'argent, facile à recueillir, et dont nous déterminerons le poids, après l'avoir préalablement séché. Nous saurons donc qu'un poids p' de chlorure de potassium donne un poids p'' de chlorure d'argent. Admettons, pour le moment, que la composition du chlorure d'argent nous soit connue, nous saurons que, dans un poids p'' de ce corps, il existe un poids c de chlore.

Mais, si la composition du chlorure d'argent nous était elle-même inconnue, il suffirait, pour la déterminer, de prendre 10 grammes de ce corps, de les placer dans un tube de verre et de les chauffer au milieu d'un courant de gaz hydrogène; le chlorure d'argent serait ramené à l'état d'argent métallique, le chlore se dégageant à l'état d'acide chlorhydrique. En pesant exactement l'argent métallique resté dans le tube, on aurait la composition du chlorure d'argent.

Nous venons de déterminer la composition du chlorure d'argent par la *voie analytique;* nous pouvons obtenir également cette composition par la *voie synthétique*. En effet, dissolvons 10 grammes d'argent métallique parfaitement pur dans de l'acide azotique, étendons la liqueur d'eau, puis ajoutons, avec précaution, de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; l'argent se déposera à l'état de chlorure, qu'on lavera facilement par décantation, et que l'on séchera. Le poids du chlorure obtenu, diminué de 10 grammes, donnera le poids de chlore combiné avec 10 grammes d'argent.

Nous admettrons que la potasse est formée par la combinaison de

1 équivalent de potassium avec 1 équivalent d'oxygène. Or le chlorure de potassium s'obtient en traitant 1 équivalent de potasse, KO, par 1 équivalent d'acide chlorhydrique, HCl :

$$KO + HCl = KCl + HO.$$

Ainsi, la composition du chlorure de potassium étant connue, on en déduira immédiatement la composition de la potasse, en posant cette proportion : la quantité de chlore combinée avec une certaine quantité de potassium est à la quantité d'oxygène qui formerait de la potasse avec cette même quantité de potassium, comme l'équivalent du chlore = 443,2 est à l'équivalent de l'oxygène = 100.

On conclura donc, de l'ensemble de ces recherches, que 100 grammes de chlorate de potasse renferment :

Potassium................	31,93
Chlore....................	28,92
Oxygène....	39,15
	100,00.

Or 31,93 de potassium demandent 6,52 d'oxygène pour former de la potasse ; il reste donc pour l'acide chlorique :

Chlore....................	28,92
Oxygène..................	32,63
	61,55.

100 parties d'acide chlorique sont donc formées de

Chlore....................	47,00
Oxygène..	53,00
	100,00.

Le nombre que nous admettrons pour l'équivalent du chlore, ainsi que nous le verrons bientôt, est 443,2. Nous trouverons d'après cela que la composition de l'acide chlorique correspond à

1 éq. chlore..............	443,2
5 » oxygène............	500,0
1 » acide chlorique......	943,2.

Acide perchlorique, ClO^7.

§ 172. Nous venons de voir qu'en soumettant une dissolution d'acide chlorique à l'ébullition, il se dégage de l'acide chloreux ou

de l'acide hypochlorique, et qu'il se forme en même temps de l'acide perchlorique qui reste dans la liqueur.

Si l'on verse de l'acide sulfurique sur du chlorate de potasse, le mélange prend une teinte d'un jaune brun, il se dégage un gaz jaune, l'acide hypochlorique, et il se forme du perchlorate et du bisulfate de potasse qui restent dans la capsule. Il faut aider à la réaction par une douce chaleur, en chauffant la capsule au bain-marie. Cette expérience demande à être faite avec beaucoup de précaution; car l'acide hypochlorique est un gaz éminemment détonant, et il est difficile d'éviter les explosions. Nous reviendrons sur cette préparation lorsque nous nous occuperons de l'acide hypochlorique. Le perchlorate de potasse se sépare d'ailleurs très-facilement du bisulfate par cristallisation, car il est beaucoup moins soluble que ce dernier sel.

On prépare plus facilement le perchlorate de potasse d'une autre manière. Lorsqu'on chauffe du chlorate de potasse dans une cornue de verre, pour préparer du gaz oxygène, la matière fond d'abord, et il se dégage pendant un certain temps du gaz oxygène; mais, si l'on n'élève pas constamment la température, la fluidité de la matière diminue, et il vient un moment où elle prend une consistance pâteuse; le dégagement d'oxygène s'arrête alors et ne recommence que si l'on élève la température. Le mélange salin qui reste dans la cornue se compose de perchlorate de potasse et de chlorure de potassium; on le réduit en poudre, et on le traite par une petite quantité d'eau froide qui dissout presque tout le chlorure de potassium, tandis qu'elle ne dissout pas sensiblement de perchlorate de potasse qui est très-peu soluble. On reprend ensuite le résidu par l'eau bouillante, de manière à le dissoudre en entier. Par le refroidissement, la plus grande partie du perchlorate de potasse cristallise. Pour préparer ce sel dans les laboratoires, on utilise les résidus de la préparation du gaz oxygène par le chlorate de potasse.

On prépare l'acide perchlorique avec le perchlorate de potasse, en suivant exactement le procédé que nous avons indiqué pour préparer l'acide chlorique par le chlorate. Mais, l'acide perchlorique étant beaucoup plus stable que l'acide chlorique, on n'a pas besoin de prendre les mêmes précautions pour concentrer la dissolution étendue; on peut évaporer celle-ci par la chaleur; on peut même distiller la liqueur concentrée dans une cornue de verre; les premières parties qui passent à la distillation sont plus aqueuses. La température s'élève dans la cornue jusqu'à 200°, et il distille un acide ayant une densité de 1,65; c'est l'acide perchlorique à son maximum de concentration. Cet acide est liquide et incolore, il rougit fortement

la teinture de tournesol sans la blanchir. Il est beaucoup plus stable que l'acide chlorique, non-seulement sous l'influence de la chaleur, mais même en présence des matières oxydables ; ainsi, à froid, il ne réagit pas sur l'acide sulfureux.

§ 173. La composition de l'acide perchlorique se déduit de celle du perchlorate de potasse; l'analyse de ce sel se fait exactement comme celle du chlorate de potasse (§ 171). On trouve ainsi que l'acide perchlorique renferme :

1 éq. chlore...............	443,2	38,77
7 » oxygène.............	700,0	61,23
1 » acide perchlorique....	1143,2	100,00.

Acide hypochloreux, ClO.

§ 174. Si l'on fait passer un courant de chlore à travers une dissolution étendue de potasse, sans chauffer, il ne se forme pas de chlorate de potasse, comme cela a lieu lorsqu'on emploie une dissolution concentrée et que la température s'élève; mais on obtient une liqueur qui jouit, au suprême degré, de la propriété de décolorer les matières colorantes organiques, et qui renferme du chlorure de potassium et de l'hypochlorite de potasse. La réaction a lieu entre 2 équivalents de chlore et 2 équivalents de potasse ; elle est représentée par l'équation suivante :

$$2KO + 2Cl = KO.ClO + KCl.$$

Si l'on remplace la potasse par un lait de chaux, on obtient un hypochlorite de chaux correspondant. Ces produits ont une grande importance dans les arts, car on les emploie pour le blanchiment des tissus; on leur donne souvent le nom de *chlorures décolorants*.

On prépare l'acide hypochloreux en dissolution dans l'eau, par le procédé suivant : dans un grand flacon rempli de chlore gazeux, on verse de l'oxyde rouge de mercure broyé et délayé dans de l'eau ; on bouche le flacon et l'on agite. Le chlore est promptement absorbé, il se forme un oxychlorure de mercure insoluble et de l'acide hypochloreux qui se dissout dans l'eau. La liqueur filtrée ne renferme que de l'acide hypochloreux.

Mais on peut aussi obtenir l'acide hypochloreux exempt d'eau. Il suffit de faire passer lentement un courant de chlore sec à travers un tube de verre *ab* (fig. 225) renfermant de l'oxyde de mercure, et d'empêcher la température de s'élever pendant la réaction ; à cet

effet, on entoure le tube *ab* de glace ou d'eau froide. Il se forme encore du chlorure de mercure, et il se dégage un gaz jaune orangé,

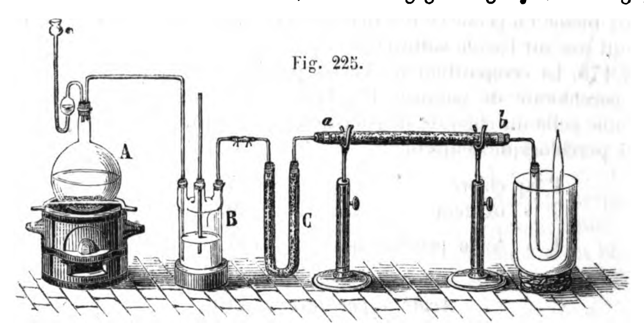


Fig. 225.

que l'on peut liquéfier en le conduisant dans un tube refroidi par un mélange de glace et de sel marin. Il est important que la température ne s'élève pas pendant la réaction; sans cette précaution, l'acide hypochloreux se décomposerait complétement et il ne se dégagerait que de l'oxygène.

L'oxyde de mercure qui convient le mieux est celui que l'on obtient en décomposant, par un excès de potasse, le nitrate ou le bichlorure de mercure, lavant le précipité et le chauffant jusqu'à une température d'environ 300°.

L'acide hypochloreux forme un liquide rouge foncé, qui bout vers + 20° en produisant une vapeur d'un jaune orangé. L'eau en dissout au moins 200 fois son volume, et prend une belle couleur jaune. La vapeur d'acide hypochloreux détone à une température peu élevée.

L'acide hypochloreux en dissolution dans l'eau exerce des actions oxydantes énergiques; il décompose les dissolutions de protochlorure de plomb et de manganèse, dont il précipite du bioxyde de plomb, PbO^2, ou du sesquioxyde de manganèse, Mn^2O^3. La dissolution de chlore ne produit cet effet que sous l'influence des rayons solaires.

§ 175. L'analyse de l'acide hypochloreux se fait facilement de la manière suivante :

On prépare l'acide gazeux en faisant arriver le chlore lentement dans un tube bien refroidi et qui renferme de l'oxyde de mercure; on adapte, à l'autre extrémité de ce tube, un tube capillaire sur lequel on a soudé plusieurs ampoules A, B, C (fig. 226), de 20 à 30 centimètres cubes de capacité. On chauffe la portion *ab* du tube

capillaire avec une lampe à alcool ou au moyen de quelques charbons. Le gaz se décompose à mesure qu'il arrive dans cette partie

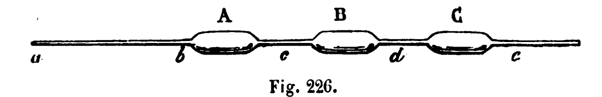


Fig. 226.

du tube, et les ampoules se remplissent successivement d'un mélange de chlore et d'oxygène, dans les proportions où ces deux gaz sont combinés dans l'acide hypochloreux. Lorsqu'on a décomposé ainsi une quantité de gaz suffisante pour chasser complétement l'air qui remplissait primitivement l'appareil, on ferme à la lampe chacune des ampoules en projetant, au moyen du chalumeau, la flamme sur les points *b*, *c*, *d*, *e* du tube capillaire. Chaque ampoule se trouve donc alors remplie d'un mélange de chlore et d'oxygène dans les proportions qui constituent l'acide hypochloreux, ce mélange faisant équilibre à la pression de l'atmosphère extérieure, à la température ambiante. Si l'on ouvre une de ces ampoules, par une de ses extrémités, dans une dissolution faible de potasse, le chlore est absorbé et la liqueur alcaline monte dans l'ampoule. On descend l'ampoule dans le liquide de manière que le niveau intérieur coïncide sensiblement avec le niveau extérieur; puis on applique le doigt sur l'extrémité ouverte, et l'on enlève le tube. On pèse l'ampoule avec le liquide contenu; soit p' son poids. On remplit ensuite l'ampoule complétement avec le même liquide alcalin, et on la pèse; on trouvera un poids p''. Enfin, après avoir lavé et séché l'ampoule, on la pèse vide, et on trouve un poids p. Il est clair que le rapport des poids $\frac{p'-p}{p''-p'}$ est égal à celui des volumes de chlore et d'oxygène qui entrent dans la constitution de l'acide hypochloreux. L'expérience montre que ce rapport est celui de 2 à 1. Nous pouvons en conclure que l'acide hypochloreux est formé de 2 volumes de chlore et de 1 volume d'oxygène, ou de 1 équivalent de chlore et de 1 équivalent d'oxygène. Nous aurons donc pour la composition en poids :

1 éq. chlore...............	443,2	81,59
1 » oxygène..................	100,0	18,41
1 » acide hypochloreux....	543,2	100,00.

L'expérience directe a donné, pour la densité du gaz acide hypochloreux, le nombre 2,977; ce qui montre que ce gaz est formé

de 2 volumes de chlore et de 1 volume d'oxygène condensés en 2 volumes.

En effet,	2 vol. chlore pèsent...........	4,880
	1 » oxygène...............	1,105
		5,985,

dont la moitié égale 2,992.

Si l'on verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution concentrée d'acide hypochloreux, on obtient un dégagement abondant de chlore. Mais, si l'on mêle les deux liqueurs fortement refroidies, le chlore ne se dégage pas, il se combine avec l'eau et forme de l'hydrate de chlore, qui fait prendre la liqueur en masse solide.

Acide chloreux, ClO^3.

§ 176. Si l'on traite le chlorate de potasse par l'acide azotique, le chlorate se dissout dans la liqueur sans coloration, pourvu que la température ne dépasse pas 50 à 60°; mais, si l'on verse de l'acide azoteux dans la dissolution, ou si on la fait traverser par du deutoxyde d'azote, il s'établit immédiatement une réaction, et il se dégage un gaz jaune qui est l'acide chloreux. La manière la plus facile de préparer cet acide consiste à chauffer un mélange de chlorate de potasse, d'acide azotique et d'acide arsénieux. L'acide arsénieux change l'acide azotique en acide azoteux qui réagit a son tour sur l'acide chlorique, lui enlève de l'oxygène et le fait passer à l'état d'acide chloreux. L'expérience se fait de la manière suivante :

on prend 3 parties acide arsénieux,
4 » chlorate de potasse;

on pulvérise ces deux substances ensemble, on en fait une pâte liquide avec de l'eau, et on ajoute un mélange de

12 parties acide azotique ordinaire,
et de 4 » eau;

on introduit le tout dans un ballon que l'on remplit jusqu'au col, et on chauffe avec ménagement au bain-marie.

L'acide chloreux est un gaz d'un jaune verdâtre qui ne se liquéfie pas dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin. Sa densité est de 2,646. L'eau en dissout 5 à 6 fois son volume, et prend une couleur jaune d'or.

§ 177. L'analyse de l'acide chloreux ne peut pas se faire par le procédé que nous avons indiqué pour l'acide hypochloreux, parce qu'il

se forme constamment, dans la décomposition de l'acide chloreux par la chaleur, une petite quantité d'acide perchlorique qui trouble les résultats de l'analyse.

L'acide chloreux se combine avec les bases et forme des composés bien définis, mais la combinaison demande un certain temps pour s'effectuer. En versant dans la dissolution du chlorite de potasse une dissolution d'azotate de plomb, on obtient un précipité blanc jaunâtre de chlorite de plomb, $PbO.ClO^3$, qu'il est facile de soumettre à l'analyse en le transformant en sulfate par l'acide sulfurique. On trouve ainsi que 100 parties de chlorite de plomb donnent 88,62 sulfate de plomb qui renferment 65,23 d'oxyde de plomb : 100 parties de chlorite de plomb sont donc composées de

Oxyde de plomb....................	65,23
Acide chloreux....................	34,77
	100,00.

Or l'équivalent de l'oxyde de plomb est 1394,5; le chlorite de plomb est donc formé de :

1 éq. oxyde de plomb.	1394,5
1 » acide chloreux................	743,2
1 » chlorite de plomb..............	2137,7 ;

composition qui revient à la précédente, comme il est facile de s'en assurer par une simple proportion.

Or l'équivalent 743,2 de l'acide chloreux correspond à la composition suivante pour cet acide :

1 éq. chlore..............	443,2	59,63
3 » oxygène............	300,0	40,37
1 » acide chloreux......	743,2	100,00.

ou en volumes

2 vol. chlore........................	4,880
3 » oxygène......................	3,315
	8,195 ;

dont le $\frac{1}{3}$ = 2,731 diffère peu de la densité 2,646 donnée par l'expérience. L'équivalent de l'acide chloreux est donc réprésenté par 3 volumes.

La composition de l'acide chloreux peut d'ailleurs être déterminée

d'une manière directe, en cherchant la quantité de chlore qui est renfermée dans 100 parties de chlorite de plomb. A cet effet, on fond dans un creuset de platine un poids connu de chlorite de plomb, mélangé intimement avec 2 fois son poids de carbonate de potasse ou de soude. L'oxyde de plomb se change en carbonate, l'acide chloreux donne du chlorure de potassium. On reprend la masse fondue par l'eau chaude qui dissout le chlorure de potassium et le carbonate de potasse en excès, tandis que le carbonate de plomb reste à l'état de résidu insoluble. On sursature la liqueur filtrée par de l'acide azotique, et l'on y verse de l'azotate d'argent en excès, qui précipite tout le chlore à l'état de chlorure d'argent. La quantité de chlore renfermée dans les 100 parties de chlorite de plomb se déduit du poids du chlorure d'argent obtenu.

Acide hypochlorique, ClO^4.

§ 178. On obtient ce composé en faisant agir de l'acide sulfurique concentré sur du chlorate de potasse; mais cette expérience exige beaucoup de précautions, car l'acide hypochlorique détone avec une extrême violence, au point de faire voler en éclats tout l'appareil.

On opère de préférence sur le chlorate de potasse fondu. On concasse grossièrement ce sel et on le place dans un tube fermé à une de ses extrémités (fig. 227); on verse de l'acide sulfurique dans le tube, et l'on adapte, à son extrémité ouverte, un tube recourbé que l'on fait descendre jusqu'au fond d'un petit flacon bien desséché. On chauffe le tube au bain-marie, lentement et avec précaution. Il est important de ne pas enfoncer le tube dans le bain jusqu'au niveau occupé par le mélange, car alors le gaz pourrait faire explosion. Il se dégage un gaz jaune que l'on ne peut pas recueillir sur le mercure, parce que ce métal le décompose instantanément, ni sur l'eau, qui le dissout en assez grande quantité. Si l'on refroidit avec un mélange réfrigérant le flacon sec dans lequel on dirige l'acide hypochlorique, ce corps se liquéfie et forme un liquide rouge

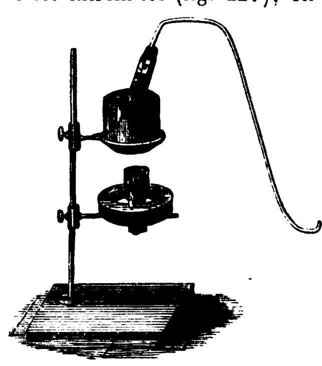


Fig. 227.

qui bout à + 20°. La densité du gaz hypochlorique est 2,315. L'acide hypochlorique détone avec une grande violence, même à l'état liquide. L'eau en dissout 20 fois son volume.

L'analyse de l'acide hypochlorique peut se faire par le procédé que nous avons décrit pour l'acide hypochloreux; on trouve ainsi qu'il est formé de 1 volume de chlore et de 2 volumes d'oxygène, ou de

1 éq. chlore	443,2	52,56
4 » oxygène	400,0	47,44
1 » acide hypochlorique	843,2	100,00.

Son équivalent correspond à 4 vol. de gaz.

§ 179. L'acide hypochlorique n'est pas un acide particulier : au contact des bases il donne un chlorate et un chlorite. Il convient donc de regarder ce corps comme analogue à l'acide hypoazotique, c'est-à-dire de le supposer formé de 1 équivalent d'acide chlorique et de 1 équivalent d'acide chloreux; on a en effet :

$$2ClO^4 = ClO^5 + ClO^3.$$

Récapitulation des combinaisons du chlore avec l'oxygène. Établissement de l'équivalent du chlore.

§ 180. Les cinq combinaisons du chlore avec l'oxygène, que nous avons étudiées, présentent les compositions suivantes :

Acide hypochloreux	Chlore	81,59
	Oxygène	18,41
		100,00
Acide chloreux	Chlore	59,63
	Oxygène	40,37
		100,00
Acide hypochlorique	Chlore	52,56
	Oxygène	47,44
		100,00
Acide chlorique	Chlore	47,00
	Oxygène	53,00
		100,00
Acide perchlorique	Chlore	38,77
	Oxygène	61,23
		100,00

Si nous rapportons ces compositions à une même quantité 100 de chlore, nous trouverons :

Acide hypochlorenx.........	Chlore......	100,00
	Oxygène ...	22,56
		122,56
Acide chloreux.............	Chlore.....	100,00
	Oxygène....	67,70
		167,70
Acide hypochlorique.	Chlore.	100,00
	Oxygène....	90,24
		190,24
Acide chlorique............	Chlore......	100,00
	Oxygène....	112,77
		212,77
Acide perchlorique..........	Chlore......	100,00
	Oxygène. ...	157,93
		257,93

Les quantités d'oxygène qui sont combinées avec la même quantité de chlore sont entre elles comme les nombres 1 : 3 : 4 : 5 : 7. Ces nombres sont les plus simples parmi ceux qui peuvent représenter des rapports semblables. Supposons donc que la première combinaison, l'acide hypochloreux, soit formée de 1 équivalent chlore et de 1 équivalent oxygène; la valeur numérique de l'équivalent du chore sera donnée par la proportion :

$$18{,}41 : 81{,}59 :: 100 : x, \quad \text{d'où } x = 443{,}2.$$

Les combinaisons du chlore avec l'oxygène prendront alors les formules et les valeurs numériques d'équivalents qui suivent :

Acide hypochloreux.............	ClO	543,2
Acide chloreux.................	ClO^3	743,2
Acide hypochlorique....	ClO^4	843,2
Acide chlorique.................	ClO^5	943,2
Acide perchlorique...	ClO^7	1143,2

Or, en cherchant quels poids de ces divers acides forment un

sel neutre anhydre avec 1 équivalent de base, nous avons trouvé que

L'équivalent	de l'acide chloreux est........	743,2
»	de l'acide chlorique..........	943,2
»	de l'acide perchlorique........	1143,2

Les formules des trois acides chloreux, chlorique et perchlorique, telles que nous venons de les établir, se trouvent donc vérifiées par la considération de la composition des sels neutres. Quant aux formules des acides hypochloreux et hypochlorique, il est possible qu'elles doivent être écrites Cl^2O^2 pour le premier, et $Cl^2O^8 = ClO^3.ClO^5$ pour le second. On voit, par ce dédoublement de la formule, que l'on peut considérer l'acide hypochlorique comme une combinaison à proportions définies d'acide chloreux et d'acide chlorique.

Nous adopterons donc le nombre 443,2 pour l'*équivalent du chlore*. Nous verrons, d'ailleurs, par la suite, que cet équivalent jouit de la propriété de donner les formules les plus simples possible aux nombreuses combinaisons qui renferment du chlore.

Nous avons vu que, dans l'acide chlorique, 1 volume de chlore est combiné avec 2 $\frac{1}{2}$ volumes d'oxygène, ou 2 volumes de chlore avec 5 d'oxygène; que, dans l'acide perchlorique, il entre 1 volume de chlore et 3 $\frac{1}{2}$ volumes d'oxygène, ou 2 volumes de chlore et 7 volumes d'oxygène. Or, l'équivalent en volume de l'oxygène gazeux étant représenté par 1 volume, il est clair que l'équivalent en volume du chlore devient 2 volumes.

§ 181. Si nous admettons l'hypothèse (page 123) que tous lez gaz simples renferment, à volume égal, le même nombre d'atomes, nous pourrons dire que, dans l'acide chlorique, 2 atomes de chlore sont combinés avec 5 atomes d'oxygène, et que, dans l'acide perchlorique, 2 atomes de chlore sont combinés avec 7 atomes d'oxygène.

L'équivalent du chlore = 443,2 correspond donc à 2 atomes, et son poids atomique est 221,6, c'est-à-dire la moitié de l'équivalent.

Les formules atomiques des combinaisons du chlore avec l'oxygène s'écriront de la manière suivante :

Acide hypochloreux..............	Cl^2O ou	$\overset{\cdot}{\not{C}l}$
Acide chloreux..................	Cl^2O^3	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\not{C}l}$
Acide hypochlorique.............	Cl^2O^4	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{C}l}$
Acide chlorique.................	Cl^2O^5	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{C}l}$
Acide perchlorique..............	Cl^2O^7	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\not{C}l}$

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide chlorhydrique, HCl.

§ 182. Le chlore et l'hydrogène se combinent directement; si l'on approche une allumette de l'ouverture d'un petit flacon renfermant un mélange de ces deux gaz, la combinaison se fait avec explosion. Une explosion a lieu également lorsqu'on expose le flacon renfermant le mélange aux rayons directs du soleil. Si le flacon est placé dans un endroit éclairé par de la lumière diffuse, la combinaison des deux gaz a encore lieu; mais elle s'effectue lentement, et, pour qu'elle soit complète, il faut d'autant plus de temps que la lumière est moins intense. Enfin, dans l'obscurité absolue, les deux gaz paraissent sans action l'un sur l'autre. Nous voyons ici la lumière produire le même effet que la chaleur.

On peut opérer la combinaison des deux gaz de manière à reconnaître les proportions suivant lesquelles ils se combinent. On choisit un ballon et un flacon ayant exactement la même capacité; on use à l'émeri le col du ballon dans le col du flacon, de telle sorte que le premier bouche hermétiquement le second. Les deux vases étant parfaitement desséchés, on remplit le flacon de chlore (fig. 228) et le ballon de gaz hydrogène (fig. 229), l'un et l'autre desséchés avec soin, puis on adapte le ballon sur le flacon; on a ainsi des volumes égaux de chlore et d'hydrogène. Pour faciliter le mélange, on retourne pendant quelques instants l'appareil (fig. 230); le chlore, en vertu de sa plus grande densité, tend à descendre dans le ballon, et l'hydrogène, au contraire, à s'élever dans le flacon. On abandonne l'appareil dans une chambre bien éclairée, mais qui ne reçoit pas les rayons solaires directs. La couleur verte du chlore diminue rapidement; quand elle n'est plus sensible, on expose l'appareil, pendant quelques minutes, aux rayons solaires, qui achèvent la combinaison sans qu'il y ait alors d'explosion à craindre. On démonte l'appareil sous le mercure et on reconnait qu'il ne sort pas de gaz, et que le mercure ne s'élève pas dans les vases. Ainsi l'hydrogène et le chlore, en se combinant, ont produit un composé

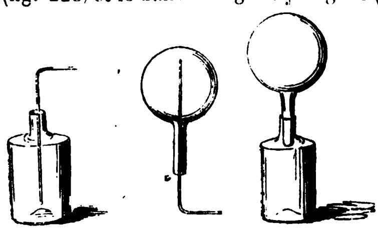


Fig. 228. Fig. 229. Fig. 230.

gazeux qui a conservé le même volume sous la même pression. L'absence de couleur du gaz et la non altération du mercure prouvent qu'il ne reste plus de chlore libre; mais il pourrait rester de l'hydrogène en excès. On reconnaît qu'il ne reste plus d'hydrogène en introduisant un peu d'eau dans le vase; le gaz est alors entièrement absorbé, et le mercure remplit le vase. L'eau introduite est devenue fortement acide.

Cette expérience prouve que 1 volume d'hydrogène se combine avec 1 volume de chlore, et produit 2 volumes d'un gaz acide très-soluble dans l'eau. Ce gaz est l'*acide chlorhydrique*.

§ 183. On prépare le gaz acide chlorhydrique en traitant le sel marin ou chlorure de sodium par l'acide sulfurique concentré. L'eau renfermée dans l'acide sulfurique intervient dans la réaction.

Chlorure de sodium.	Chlore........		Acide chlorhydrique.
	Sodium..........	Soude.	
Acide sulfurique concentré...........	Eau.. { Oxygène....		
	{ Hydrogène........		Sulfate de soude.
	Acide sulfurique...........		

La réaction est représentée par l'équivalence suivante :

$$NaCl + SO^3.HO = NaO.SO^3 + HCl.$$

On recueille l'acide chlorhydrique dans une cloche bien sèche, sur le mercure.

§ 184. Le gaz acide chlorhydrique est incolore; sa densité est 1,2474. Il répand à l'air des fumées abondantes; ces fumées ne se forment pas dans un air complétement sec. L'air atmosphérique renferme toujours une certaine quantité de vapeur d'eau; or le gaz acide chlorhydrique se combine avec cette vapeur, le composé qui en résulte possède une tension plus faible que celle de l'eau pure, et, par conséquent, se précipite sous la forme d'un nuage. L'acide chlorhydrique est très-soluble dans l'eau; à la température de 0° l'eau en dissout plus de 500 fois son volume. Cette solubilité diminue à mesure que la température s'élève; ainsi, à 20°, l'eau n'en dissout plus que 460 fois son volume. L'absorption de l'acide chlorhydrique par l'eau est instantanée; on le démontre en opérant comme nous l'avons dit pour l'ammoniaque (§ 123).

La dissolution d'acide chlorhydrique, concentrée à froid, a pour densité 1,21. Chauffée, elle abandonne d'abord une quantité considérable de gaz acide; mais, bientôt, ce dégagement s'arrête et il distille un liquide acide qui présente jusqu'à la fin une composition constante; la température de l'ébullition est alors de 110°.

La dissolution concentrée d'acide chlorhydrique répand des fumées abondantes à l'air.

Si l'on soumet à la distillation une dissolution très-étendue, il distille d'abord plus d'eau que d'acide, et la liqueur se concentre dans la cornue, jusqu'à ce qu'elle ait atteint la composition de la liqueur normale qui bout à 110°.

La dissolution d'acide chlorhydrique dans l'eau est un des réactifs les plus employés dans les laboratoires. Pour la préparer on place dans un gros ballon (fig. 231) parties égales de sel marin et d'acide

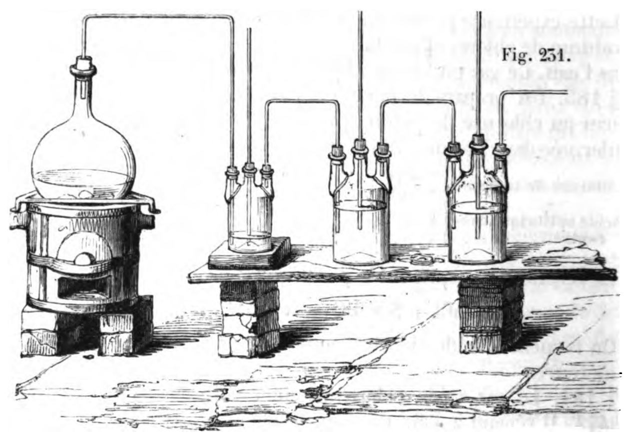


Fig. 231.

sulfurique concentré auquel on ajoute le tiers de son poids d'eau. Ce ballon communique avec un premier flacon tubulé qui fait l'office de flacon laveur, et qui a pour but de retenir les petites quantités d'acide sulfurique entraînées par le gaz. A la suite de ce premier flacon, s'en trouvent deux autres de plus grandes dimensions et remplis d'eau aux trois quarts. Les tubes qui amènent le gaz ne plongent que très-peu dans le liquide. Comme la dissolution devient de plus en plus dense à mesure qu'elle se concentre, les couches liquides supérieures sont toujours les moins chargées, et, par suite, les plus propres à dissoudre rapidement le gaz.

On prépare rarement la dissolution d'acide chlorhydrique dans les laboratoires. Cette liqueur est préparée en grand dans les fabriques, et on la trouve à très-bon compte dans le commerce. C'est encore en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique qu'on l'obtient ; mais, au lieu de vases de verre, on emploie de grands cylindres en fonte placés horizontalement dans un fourneau, et qui envoient le gaz acide dans des bonbonnes en grès à deux tubulures remplies d'eau à moitié. L'appareil est d'ailleurs exactement semblable à celui que l'on

emploie pour la fabrication de l'acide azotique et qui est représenté dans les figures 181 et 182 (page 156).

§ 185. L'acide chlorhydrique * du commerce est rarement pur ; il est presque toujours coloré en jaune par du chlorure de fer, et renferme, en outre, une petite quantité d'acide sulfurique, et quelquefois d'acide sulfureux. On le purifie facilement par distillation ; mais il est bon de verser préalablement dans la liqueur une petite quantité de chlorure de baryum et d'agiter : on précipite ainsi l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. Si l'acide renferme de l'acide sulfureux, il faut faire passer à travers la liqueur quelques bulles de chlore qui changent l'acide sulfureux en acide sulfurique.

La figure 232 représente l'appareil que l'on emploie pour distiller

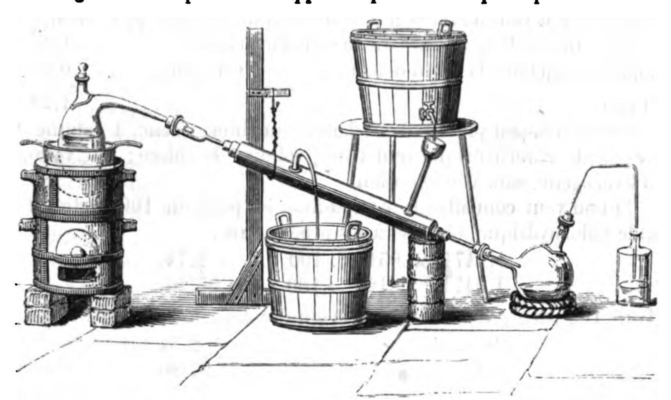


Fig. 232.

l'acide chlorhydrique. La cornue est chauffée dans un bain de sable. A la suite du ballon récipient, on dispose un ballon renfermant un peu d'eau qui retient la plus grande partie du gaz acide que la chaleur chasse de la dissolution.

La dissolution d'acide chlorhydrique pur est parfaitement incolore.

§ 186. Nous sommes arrivés à la composition du gaz acide chlorhydrique par la synthèse ; mais on peut la déterminer d'une manière beaucoup plus facile par l'analyse. A cet effet, on introduit dans une

* L'acide chlorhydrique est souvent appelé *acide muriatique* dans le commerce : c'est le nom que lui donnaient les anciens chimistes. Ils regardaient le chlore comme une combinaison d'acide muriatique et d'oxygène et lui donnaient le nom d'*acide muriatique oxygéné*.

cloche recourbée (fig. 233), placée sur la cuve à mercure, un volume connu de gaz acide chlorhydrique; puis, au moyen d'une petite tige en fer, on fait passer dans cette cloche un globule de potassium que l'on dépose dans la partie horizontale de la cloche; on chauffe avec une lampe à alcool. Le potassium décompose le gaz acide chlorhydrique en s'emparant de son chlore et mettant l'hydrogène en liberté. On fait passer le gaz hydrogène dans le tube divisé qui a servi à mesurer le gaz chlorhydrique, et on reconnaît que son volume est la moitié de celui qu'occupait précédemment l'acide. Or, si de la densité du gaz chlorhydrique......... 1,2474

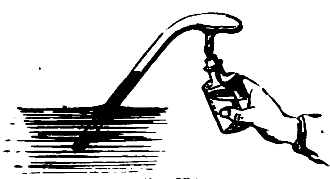


Fig. 233.

nous retranchons la demi-densité du gaz hydrogène...... 0,0345

il reste.. 1,2129

qui est à très-peu près la demi-densité du chlore; donc, 1 volume de gaz acide chlorhydrique renferme $\frac{1}{2}$ volume de chlore; et $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène, sans condensation.

Si l'on veut connaître la composition en poids de 100 parties d'acide chlorhydrique, on posera les proportions :

$$1,2474 : 0,0345 :: 100 : x = 2,74.$$
$$1,2474 : 1,2129 :: 100 : y = 97,26.$$

Donc 100 parties d'acide chlorhydrique renferment :

Hydrogène..............	2,74
Chlore..............	97,26
	100,00.

On exprime cette composition d'une autre manière, en la rapportant à l'équivalent 12,50 de l'hydrogène; on trouve ainsi :

Hydrogène..............	12,50
Chlore.................	443,20
Acide chlorhydrique.....	455,70.

Or, 443,20 est précisément un *équivalent de chlore*. L'acide chlorhydrique renferme donc 1 équivalent hydrogène et 1 équivalent chlore, et son équivalent pèse 455,70.

1 volume de gaz acide chlorhydrique renferme $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et $\frac{1}{2}$ volume de chlore. Si nous rapportons cette composition à 2 volumes d'hydrogène, nous dirons que 4 volumes de gaz acide chlorhydrique renferment 2 volumes d'hydrogène et 2 volumes de chlore. L'équivalent du chlore en volume sera donc représenté par 2 vo-

lumes comme celui de l'hydrogène, et celui de l'acide chlorhydrique par 4 volumes.

Nous avons vu (page 192) que 1 volume de gaz ammoniac se combine avec 1 volume de gaz acide chlorhydrique, pour former du chlorhydrate d'ammoniaque; par suite, 4 volumes ou 1 équivalent d'ammoniaque se combinent avec 4 volumes ou 1 équivalent d'acide chlorhydrique. La formule du chlorhydrate d'ammoniaque est donc

$$AzH^3.HCl.$$

Nous ne connaissons pas d'autres combinaisons du chlore avec l'hydrogène.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LE SOUFRE.

§ 187. Le chlore et le soufre se combinent en plusieurs proportions; quelques-uns de ces composés n'ont été obtenus que combinés avec d'autres chlorures. Nous ne parlerons ici que des deux combinaisons qui ont été obtenues isolées. La première a pour formule ClS^2; elle ne correspond à aucune combinaison connue du chlore avec l'oxygène, dans laquelle le chlore joue le rôle d'élément électropositif, ni à aucun composé que le soufre forme, comme élément électropositif, avec l'oxygène.

La seconde combinaison a pour formule ClS; elle correspond à l'acide hypochloreux, ClO, ou à l'acide hyposulfureux, S^2O^2.

Pour obtenir la première combinaison, il faut combiner le chlore avec le soufre, de manière que le soufre soit en excès; la seconde s'obtient lorsque c'est le chlore qui prédomine.

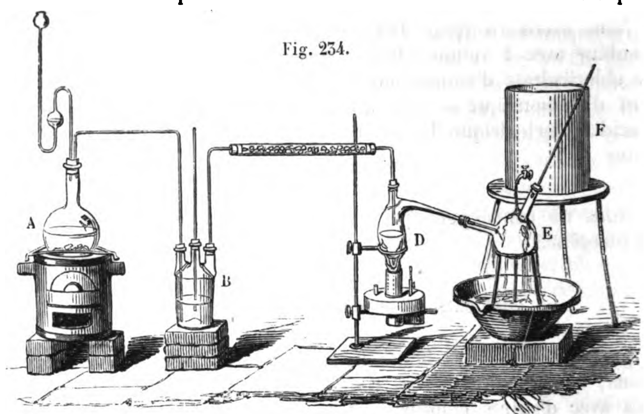
L'appareil que l'on emploie est représenté par la figure 234.

Dans le ballon A, on développe le chlore en faisant réagir de l'acide chlorhydrique sur du peroxyde de manganèse; le gaz se lave dans le flacon à trois tubulures B qui renferme de l'eau, puis il se dessèche en traversant un tube rempli de chlorure de calcium.

La cornue tubulée D renferme une certaine quantité de soufre; son col s'engage dans un récipient tubulé E qui est maintenu à une basse température par un courant d'eau froide provenant du vase F. On fait dégager le chlore lentement; on chauffe la cornue qui renferme le soufre à une température supérieure à 100°; le chlore est amené presque à la surface du soufre liquide; et, comme il se trouve alors en présence d'un excès de vapeur de soufre, il ne se forme que la première combinaison ClS^2, laquelle passe à la distillation à mesure qu'elle se produit. On continue ainsi jusqu'à ce que le soufre de la

cornue ait presque entièrement disparu. Le chlorure de soufre recueilli dans le récipient renferme un excès de soufre entraîné par

Fig. 234.



volatilisation; mais on l'en débarrasse facilement en le distillant de nouveau. Comme le soufre est beaucoup moins volatil que le chlorure, il reste en entier dans la cornue.

Ce chlorure de soufre forme un liquide d'un rouge jaunâtre, ayant une odeur particulière, désagréable; il bout à 138°. Sa densité, à l'état liquide, est 1,687. La densité de sa vapeur a été trouvée par expérience de 4,668.

Au contact de l'eau, il se décompose : du soufre se sépare, et il se forme des acides chlorhydrique, sulfurique et sulfureux. Ce corps est composé de

2 éq. soufre............	400,0
1 » chlore............	443,2
	843,2.

1 volume de ce corps, à l'état gazeux, est formé de

1 vol. chlore............	2,440
$\frac{1}{3}$ » soufre $\frac{6,654}{3}$........	2,218
Densité théorique.....	4,658

Cette densité théorique s'approche en effet beaucoup de la densité 4,668 qui a été trouvée par l'expérience.

Si l'on fait passer du chlore, jusqu'à saturation, à travers la dissolution du chlorure précédent, celui-ci en absorbe une grande quantité et donne un liquide rouge foncé qui, pour la même quantité de

soufre, renferme une quantité double de chlore. Si l'on soumet ce corps à l'action de la chaleur, il s'en dégage d'abord du chlore en excès qui était en dissolution; mais bientôt l'ébullition devient régulière à la température de 64°.

La densité de ce chlorure est 1,620. La densité de sa vapeur est 3,549.

Sa composition est :

1 éq. soufre..............	200,0	31,09
1 » chlore..............	443,2	68,91
	643,2	100,00.

1 volume de vapeur renferme :

$\frac{1}{6}$ vol. vapeur de soufre...............	1,109
1 » chlore.......................	2,440
	3,549.

§ 188. L'analyse des chlorures de soufre se fait facilement de la manière suivante :

On en pèse une certaine quantité p dans un tube bouché, puis on fait tomber ce tube, après l'avoir ouvert, dans un flacon de 1 litre de capacité, rempli à moitié d'eau; on ferme le flacon et on agite. Le chlorure de soufre se décompose, il se forme de l'acide chlorhydrique, des acides sulfureux et sulfurique, et un dépôt de soufre; on sépare celui-ci par filtration, en ayant bien soin de ne pas perdre la moindre goutte de liqueur, et l'on verse dans la dissolution de l'azotate d'argent jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On recueille le chlorure d'argent précipité, et on le pèse après dessiccation. Soit P son poids; si sa composition est connue, on saura qu'il renferme un poids p' de chlore et l'on conclura de l'expérience qu'un poids p de chlorure de soufre renferme p' de chlore, et par suite $(p - p')$ de soufre.

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'AZOTE.

Chlorure d'azote, $AzCl^3$.

§ 189. Ce composé s'obtient en faisant passer du chlore à travers une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque ou d'un sel ammoniacal quelconque. La dissolution se colore en jaune, et bientôt il se forme des gouttes oléagineuses jaunes qui tombent au fond du flacon. Une température de 25 à 30° favorise la formation de ce composé. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$AzH^3.HCl + 6Cl = 4HCl + AzCl^3.$$

Ces gouttes huileuses sont très-dangereuses à manier; elles font souvent explosion spontanément et peuvent occasionner les accidents les plus graves. Aussi est-il important de bien connaître les circonstances dans lesquelles cette matière dangereuse se forme, moins pour la préparer que pour éviter d'en produire accidentellement.

Le chlorure d'azote est un liquide jaune orangé, ayant une densité de 1,653. Il peut être distillé sans altération sous une pression plus faible que celle de l'atmosphère; mais sa vapeur détone avec une violence extrême lorsqu'elle atteint la température de 100°.

Le chlorure d'azote détone immédiatement, à la température ordinaire, au contact de certains corps, principalement avec le phosphore, les huiles fixes, l'essence de térébenthine. Sa formule est $AzCl^3$, correspondant à l'ammoniaque, AzH^3.

EAU RÉGALE.

§ 190. On appelle *eau régale* un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique. Ce nom lui a été donné par les alchimistes, parce que ce mélange jouit de la propriété de dissoudre l'or, qu'ils regardaient comme le *roi des métaux*.

Lorsqu'on mêle de l'acide chlorhydrique avec de l'acide azotique et que l'on chauffe, la liqueur se colore en jaune; si on la fait bouillir, il se dégage un gaz jaune dont l'odeur rappelle à la fois celle du chlore et celle de la vapeur nitreuse. Ce gaz se compose d'un mélange de chlore et de deux composés particuliers, auxquels nous donnerons les noms d'acide *hypochloroazotique* et d'acide *chloroazoteux*. Ces deux composés se dégagent en proportions différentes selon la composition de l'eau régale et suivant que la réaction est plus ou moins avancée. On prépare l'acide hypochloroazotique en chauffant, au bain-marie, dans un flacon A (fig. 235), une eau régale faite avec 1 volume d'acide azotique et 3 volumes d'acide chlorhydrique. On fait passer le produit gazeux dans un premier flacon B, où il se dépose quelques gouttes de liquide, puis dans un tube D rempli de fragments de chlorure de calcium qui absorbe l'humidité, enfin, à travers une ampoule E placée dans un mélange réfrigérant. Pour juger de la couleur du gaz, on dispose ordinairement, en avant de l'ampoule, un flacon vide C; on en place un semblable G après l'ampoule; et l'on termine l'appareil par le tube à boules H renfermant un peu d'eau, qui permet de juger de la rapidité du dégagement.

Le flacon C se colore en jaune citron, légèrement brunâtre; c'est

la couleur propre du mélange gazeux. La plus grande partie des gaz hypochloroazotique et chloroazoteux se condense dans l'ampoule,

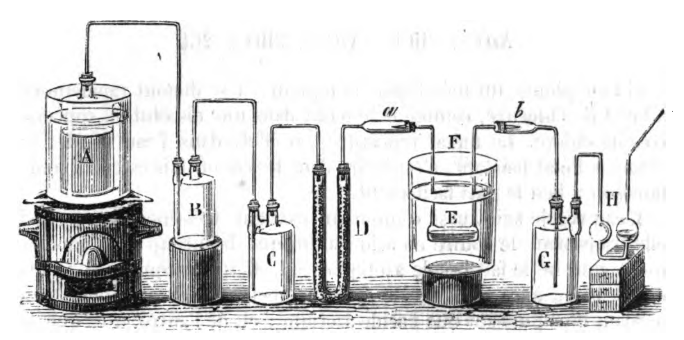


Fig. 235.

sous la forme d'un liquide rouge-brun, et le gaz qui arrive dans le flacon G présente la couleur ordinaire du chlore.

Lorsqu'une quantité suffisante de liquide s'est condensée dans l'ampoule, on ferme à la lampe les pointes *a* et *b*, si l'on veut conserver le produit. Avec les proportions d'acides azotique et chlorhydrique que nous avons supposées, la substance qui se condense d'abord dans l'ampoule est formée d'acide hypochloroazotique presque pur; c'est un liquide très-volatil qui bout vers — 7°. Sa composition est représentée par la formule AzO^2Cl^2; on peut la regarder comme de l'acide hypoazotique dans lequel 2 éq. d'oxygène ont été remplacés par 2 éq. de chlore. La réaction qui lui donne naissance est représentée par l'équation suivante :

$$AzO^5 + 3HCl = AzO^2Cl^2 + 3HO + Cl.$$

En prolongeant l'expérience, le produit condensé renferme des proportions de plus en plus grandes d'acide chloroazoteux. Ce dernier composé est un peu plus volatil que l'acide hypochloroazotique : sa formule est AzO^2Cl; elle représente de l'acide azoteux dont 1 éq. d'oxygène est remplacé par 1 éq. de chlore.

On peut obtenir les acides chloroazoteux et hypochloroazotique par la combinaison directe du chlore et du deutoxyde d'azote, en dirigeant les produits gazeux dans une ampoule refroidie par un mélange de glace et de chlorure de calcium cristallisé.

Dans la plupart des cas où l'on attaque un corps par l'eau régale,

on peut admettre qu'il se passe, entre les acides azotique et chlorhydrique, la réaction suivante :

$$AzO^5 + 2HCl = AzO^3 + 2HO + 2Cl.$$

Si l'on plonge un métal dans la liqueur, il se dissout rapidement à l'état de chlorure, comme il le ferait dans une dissolution concentrée de chlore. Le métal rencontre, en effet, dans l'eau régale, le chlore à l'état naissant, c'est-à-dire dans les circonstances où la combinaison a lieu le plus facilement.

L'eau régale agit aussi comme un oxydant très-énergique; ainsi elle transforme le soufre en acide sulfurique beaucoup plus rapidement que ne le fait l'acide azotique seul. Cette circonstance tient, d'une part, à ce que l'acide azotique mêlé d'acide azoteux est un oxydant plus puissant que l'acide azotique; et, de l'autre, à ce que le chlore, en présence de l'eau, agit lui-même comme un oxydant énergique en formant de l'acide chlorhydrique, et présentant l'oxygène à l'état naissant.

BROME.

Équivalent = 978,3.

§ 191. Le brôme* est liquide à la température ordinaire; sa couleur est d'un rouge brun très-foncé; presque noire quand la couche est épaisse; elle est d'un jaune rougeâtre à la lumière transmise quand la couche est très-mince. Le brôme se congèle à — 7°,3, en une masse cristalline feuilletée d'une teinte grisâtre. Il bout à 63°; à la température ordinaire, la tension de sa vapeur est considérable. Une goutte de brôme, versée dans un flacon, se volatilise promptement et remplit le flacon de vapeurs d'un rouge brun.

La densité du brôme liquide est 2,97; celle de sa vapeur est 5,39.

Le brôme a une odeur particulière, très-désagréable, qui lui a fait donner son nom (de βρωμος, mauvaise odeur). De même que le chlore, il agit comme poison sur l'économie animale et attaque vivement les organes de la respiration.

Le brôme a dans toutes ses combinaisons la plus grande analogie avec le chlore; ses affinités sont cependant moins énergiques : le chlore chasse le brôme de ses combinaisons. Le brôme, comme le chlore, détruit les matières colorantes organiques.

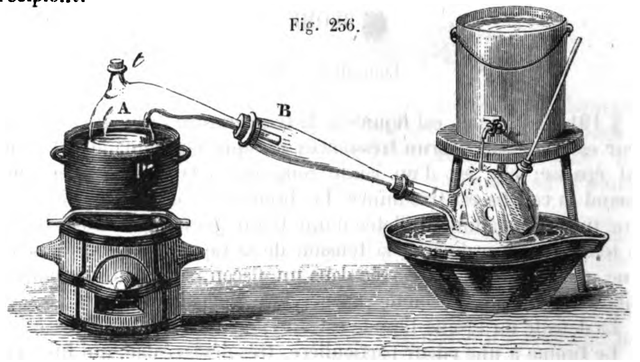
Le brôme, abandonné au contact de l'eau à la température de 0°, se combine avec une partie de cette eau, et forme un hydrate cristallisé d'un rouge brun; cet hydrate est plus stable que celui du chlore; il ne se détruit que vers 15 ou 20°.

Le brôme peut s'extraire du brômure de sodium ou du brômure de potassium par le procédé qui nous a servi à préparer le chlore au moyen du chlorure de sodium. Il suffit de chauffer un mélange de brômure de sodium, de peroxyde de manganèse, et d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. On introduit ce mélange dans une cornue tubulée (fig. 236), en le versant au moyen d'un entonnoir par la tubulure *t*. Le col de la cornue s'engage à l'aide d'un bouchon dans une allonge B, communiquant avec un récipient C que l'on refroidit au moyen d'un courant d'eau très-froide, ou mieux, en l'enveloppant de glace. On chauffe la cornue au bain-marie, en la plaçant dans une petite chaudière remplie d'eau chauffée sur un fourneau. La réaction est d'ailleurs exactement la même que pour le chlore; il se forme des sulfates de soude et de manganèse qui restent dans la

* Le brôme a été découvert en 1826 par M. Balard dans les eaux mères des salines de la Méditerranée.

cornue; le brôme passe à la distillation et vient se condenser dans le récipient.

Fig. 236.



Le brôme a été jusqu'ici d'un prix trop élevé pour que l'on ait pu l'employer dans les arts.

COMBINAISON DU BROME AVEC L'OXYGÈNE.

Acide brômique, BrO^3.

§ 192. L'acide brômique s'extrait du brômate de potasse.

On prépare le brômate de potasse en versant goutte à goutte du brôme dans une dissolution concentrée de potasse, jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité de brôme, ajoutée, ne se dissolve plus dans la liqueur. On fait bouillir la dissolution pendant quelque temps; et, par le refroidissement, il se dépose des petits cristaux de brômate de potasse. On prépare ensuite l'acide brômique avec le brômate de potasse, exactement comme on extrait l'acide chlorique du chlorate de potasse.

La dissolution étendue d'acide brômique peut être évaporée à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse; mais, si on veut pousser l'évaporation plus loin, l'acide brômique se décompose.

La composition de l'acide brômique se déduit de l'analyse du brômate de potasse, de la même manière que nous avons déduit de l'analyse du chlorate la composition de l'acide chlorique.

On trouve ainsi que l'acide brômique est formé de

Brôme...............	66,17
Oxygène............	33,83
	100,00.

Nous admettons que l'acide brômique possède la formule BrO^5, semblable à celle de l'acide chlorique ; nous trouvons donc pour sa composition :

1 éq. brôme.............	978,30
5 » oxygène............	500,00
1 » acide brômique......	1478,30.

Le brôme forme probablement avec l'oxygène plusieurs autres combinaisons ; mais elles n'ont pas été étudiées jusqu'ici.

COMBINAISON DU BROME AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide brômhydrique, HBr.

§ 193. Le brôme se combine avec l'hydrogène beaucoup plus difficilement que le chlore. Ainsi un mélange d'hydrogène et de vapeur de brôme ne prend pas feu à l'approche d'une allumette enflammée, et peut être exposé aux rayons directs du soleil sans que la combinaison ait lieu ; mais cette combinaison s'effectue si l'on fait passer le mélange à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. La combinaison se fait plus complétement quand le tube est rempli de mousse de platine et chauffé seulement jusqu'à 400° (§ 91).

Lorsqu'on traite du brômure de sodium par de l'acide sulfurique concentré, il se dégage un gaz acide, fumant à l'air : c'est l'acide brômhydrique ; mais ce gaz n'est pas pur, il renferme de l'acide sulfureux et de la vapeur de brôme ; cela tient à ce que l'acide brômhydrique est décomposé par l'acide sulfurique concentré. Il se forme de l'eau, de l'acide sulfureux et du brôme.

Acide brômhydrique.. { Brôme. ; Hydrogène.. }
Acide sulfurique..... { Oxygène. .. } Eau. ; Acide sulfureux.

$$HBr + SO^3 = SO^2 + HO + Br.$$

On obtient du gaz acide brômhydrique pur, en décomposant, par une petite quantité d'eau, du brômure de phosphore.

Brômure de phosphore.. { Brôme...................... ; Phosphore.. }
Eau..... .... { Oxygène.... } Acide phosphoreux. ; Hydrogène.................
(Brôme + Hydrogène) → Acide brômhydrique.

La réaction est représentée par l'équation suivante :

$$PhBr^3 + 3HO = PhO^3 + 3HBr.$$

On fait cette expérience dans l'appareil représenté fig. 237, et qui consiste en un tube contourné *abcde* ouvert aux deux bouts. On

place en *d* quelques morceaux de phosphore, et l'on remplit la branche *de* de petits fragments de verre mouillés. Par l'ouverture *a* on verse le brôme, qui se rend en *b*. On chauffe la courbure *b* avec un seul charbon que l'on approche plus ou moins; le brôme se volatilise, rencontre le phosphore, avec lequel il se combine; le brômure de phosphore formé se détruit immédiatement au contact de l'eau et produit de l'acide phosphoreux qui reste dans le tube, tandis que le gaz acide brômhydrique se dégage et peut être recueilli sur le mercure. Il est nécessaire de mettre très-peu d'eau dans le tube, sans quoi l'acide brômhydrique s'y dissoudrait entièrement. Le gaz acide brômhydrique ne doit pas être conservé longtemps sur le mercure, parce que ce métal le décompose lentement; il se forme du brômure de mercure, et l'hydrogène devient libre.

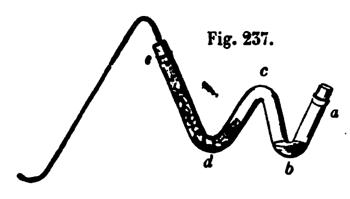


Fig. 237.

L'acide brômhydrique est un gaz incolore, acide, fumant à l'air, sa densité est 2,731. Il est décomposé par le chlore, qui s'empare de l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et met en liberté le brôme, qui apparaît sous la forme d'une vapeur brune. Si l'on met le chlore en excès, il se forme du chlorure de brôme. L'acide brômhydrique est extrêmement soluble dans l'eau; une dissolution concentrée répand des fumées abondantes à l'air.

§ 194. L'analyse de l'acide brômhydrique se fait comme celle de l'acide chlorhydrique, en décomposant dans une cloche courbe par le potassium un volume connu de gaz acide brômhydrique; on trouve ainsi que 1 volume d'acide brômhydrique renferme $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène. Or, si de la densité de l'acide brômhydrique.... 2,7310
on retranche la demi-densité de l'hydrogène........... 0,0344
il reste... 2,6966

c'est-à-dire la demi-densité de la vapeur de brôme. Ainsi le gaz brômhydrique est composé de la même manière que le gaz chlorhydrique; il renferme $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de brôme. Sa composition en poids est :

1 éq. hydrogène...........	12,50	1,26
1 » brôme..............	978,30	98,74
1 » acide brômhydrique...	990,80	100,00.

Nous prendrons pour équivalent du brôme 978,30; l'équivalent de l'acide brômhydrique sera alors 990,80. L'équivalent en volume de l'acide gazeux sera représenté par 4 volumes.

IODE.

Équivalent = 1578,2.

§ 195. L'iode * est solide à la température ordinaire; il affecte la forme de paillettes d'un gris foncé, douées à un haut degré de l'éclat métallique. Il fond à 115°,5, et forme un liquide d'un brun presque noir : il bout vers 180°, et produit une vapeur d'un violet très-foncé. L'iode donne des vapeurs très-sensibles à la température ordinaire; ces vapeurs sont beaucoup plus abondantes vers 50 à 60°; elles ont alors une couleur d'un beau violet pourpré. C'est la couleur de ces vapeurs qui a fait donner à l'iode son nom (de ἰοδής, violet). La vapeur d'iode a une odeur particulière, qui présente de l'analogie avec celle du chlore.

L'iode cristallise facilement. On trouve souvent, sur les parois supérieures des flacons qui renferment de l'iode, des cristaux parfaitement réguliers qui se sont formés par sublimation. L'iode cristallise aussi très-facilement par voie de dissolution; nous en trouverons la preuve quand nous nous occuperons de l'acide iodhydrique.

L'eau ne dissout qu'une quantité très-faible d'iode, $\frac{1}{7000}$ environ; elle prend alors une teinte jaune. L'iode existe probablement dans cette dissolution à l'état d'hydrate. L'eau dissout des quantités d'iode beaucoup plus considérables, quand elle renferme certains corps en dissolution, principalement des iodures ou de l'acide iodhydrique; elle prend alors une couleur brune très-foncée.

La densité de l'iode solide est 4,95; celle de sa vapeur est 8,716.

L'iode présente dans ses combinaisons une grande analogie avec le chlore et avec le brôme, mais ses affinités sont plus faibles. Il ne détruit pas la plupart des matières organiques; et les couleurs végétales résistent, en général, à l'action de sa dissolution. L'iode se combine avec plusieurs matières organiques, et leur communique des couleurs particulières. Il colore la peau en brun, mais la tache disparaît promptement.

Le phénomène de coloration le plus remarquable est celui que l'iode présente avec l'amidon : il suffit d'une quantité extrêmement petite d'iode pour colorer une masse considérable d'amidon en bleu très-intense. Ce caractère est employé dans les laboratoires pour constater la présence de l'iode dans des liqueurs où on en soupçonne de très-petites quantités : on peut, par ce procédé, constater la pré-

* L'iode a été découvert en 1812 par Courtois; ses propriétés ont été étudiées par Gay-Lussac.

sence d'un millionième d'iode dans une dissolution. On emploie l'amidon soit à l'état d'empois, soit en le faisant dissoudre dans l'eau bouillante et laissant refroidir complétement la dissolution.

L'iode est un poison des plus énergiques; on l'emploie cependant en médecine contre le goître et les maladies scrofuleuses.

On extrait l'iode de l'iodure de sodium, en traitant ce sel par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. On emploie le même appareil que dans l'extraction du brôme (fig. 238). L'iode vient se condenser sous forme de paillettes cristal-

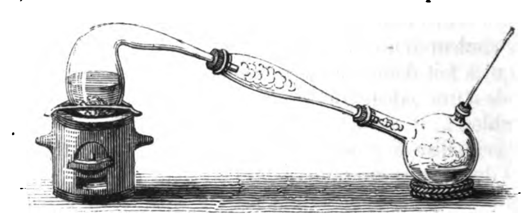


Fig. 238.

lines dans l'allonge et dans le récipient. On obtient plus facilement l'iode en décomposant une dissolution d'iodure de potassium par un courant de chlore; l'iode se précipite alors sous la forme d'une poudre grise qu'on lave avec un peu d'eau, et qu'on purifie ensuite par sublimation.

L'iode existe, en très-petite quantité et à l'état d'iodure, dans les eaux de la mer. Les plantes marines absorbent ces iodures de préférence, de sorte que les sels que l'on obtient par le lessivage de leurs cendres renferment une plus grande proportion d'iode que ceux qui proviennent de l'évaporation de l'eau de mer. Dans ces derniers temps, on a constaté la présence de l'iode, mais en quantité infiniment petite, dans la plupart des eaux de source et de rivière, et même dans notre atmosphère.

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 196. On connaît trois combinaisons de l'iode avec l'oxygène.

1° L'acide hypoiodique . . . . IoO^4
2° L'acide iodique . . . . IoO^5
3° L'acide hyperiodique . . . . IoO^7

Nous ne parlerons que des deux dernières.

Acide iodique, IoO^5.

§ 197. On obtient l'acide iodique en faisant chauffer de l'iode avec de l'acide azotique au maximum de concentration. Lorsque l'iode a complétement disparu, on laisse refroidir la liqueur; la plus grande partie de l'acide iodique se dépose alors sous forme de cristaux.

On peut obtenir également l'acide iodique au moyen de l'iodate de potasse. On prépare ce sel en ajoutant successivement de l'iode à une dissolution bouillante de potasse jusqu'à ce que l'iode refuse de se dissoudre. La liqueur, abandonnée au refroidissement, laisse déposer de l'iodate de potasse, et de l'iodure de potassium reste en dissolution dans la liqueur. La réaction est semblable à celle qui produit le chlorate de potasse dans les mêmes circonstances. On dissout l'iodate de potasse dans l'eau chaude, et l'on verse dans la liqueur encore chaude une dissolution concentrée et bouillante de chlorure de baryum; il se forme un précipité d'iodate de baryte, qu'on lave et qu'on décompose ensuite à chaud par l'acide sulfurique, lequel donne du sulfate de baryte insoluble; la liqueur évaporée laisse déposer des cristaux d'acide iodique.

Mais le meilleur procédé, pour préparer l'acide iodique en quantité un peu considérable, consiste à prendre parties égales d'iode et de chlorate de potasse, à les placer dans un ballon avec cinq parties en poids d'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide azotique. En chauffant, il se dégage du chlore en abondance, et l'iode se dissout à l'état d'acide iodique. La théorie de cette opération est très simple : sous l'influence de la chaleur, la petite quantité d'acide azotique, que l'on a ajoutée, décompose une quantité correspondante de chlorate de potasse; il se forme un peu d'azotate de potasse et de l'acide chlorique, qui abandonne tout son oxygène à une quantité correspondante d'iode en dégageant du chlore. L'acide iodique formé réagit à son tour sur le chlorate et en décompose une nouvelle quantité; de l'acide chlorique devient libre, et se décompose de la même manière que la première partie isolée par l'acide azotique. Quant à l'acide iodique, il se combine, à mesure qu'il se forme, avec la potasse du chlorate de potasse; de sorte que, en dernier résultat, tout le chlorate de potasse se trouve transformé en iodate; la petite quantité d'acide azotique ajoutée primitivement n'a servi qu'à commencer la réaction.

On dissout, d'un autre côté, une partie de chlorure de baryum dans l'eau chaude, et on verse cette dissolution dans celle de l'iodate de potasse; il se forme un dépôt abondant d'iodate de baryte, on le

lave par décantation à plusieurs reprises, et on en sépare ensuite l'acide iodique, au moyen de l'acide sulfurique.

L'acide iodique cristallisé renferme 1 équivalent d'eau. Si on chauffe ces cristaux, ils perdent d'abord un peu d'eau, mais bientôt ils se décomposent en iode et oxygène.

La composition de l'acide iodique se déduit de l'analyse de l'iodate de potasse. Cette analyse se fait d'ailleurs de la même manière que celle du chlorate de potasse. L'acide iodique renferme :

1 éq. iode...........	1578,2	75,94
5 » oxygène.......	500,0	24,06
	2078,2	100,00

L'acide cristallisé a pour formule $IoO^5 + HO$.

Acide periodique, IoO^7.

§ 198. On fait passer un courant de chlore à travers une dissolution d'iodate de soude, à laquelle on a ajouté du carbonate de soude, et que l'on maintient constamment en ébullition. Si on laisse, ensuite, refroidir la liqueur, il se dépose du periodate de soude en houppes soyeuses. On dissout ce periodate dans l'acide azotique, puis on verse dans la liqueur de l'azotate d'argent; il se précipite du periodate d'argent qui est très-peu soluble. On le dissout dans l'acide azotique bouillant; par le refroidissement de la liqueur, le periodate d'argent se dépose de nouveau.

Traité par l'eau, le periodate d'argent se décompose en periodate d'argent basique qui reste, et en acide periodique qui se dissout. La dissolution évaporée donne des cristaux d'acide periodique.

Les cristaux chauffés fondent vers 130°. A une plus haute température ils perdent d'abord leur eau de cristallisation, puis ils se décomposent. Ils se changent d'abord en acide iodique; en dégageant du gaz oxygène; puis, l'acide iodique se décompose lui-même en iode et oxygène.

La composition de l'acide periodique correspond à celle de l'acide perchlorique, et elle est représentée par

1 éq. iode.........	1578,2	69,27
7 » oxygène.......	700,0	30,73
1 » acide periodique.	2278,2	100,00

COMBINAISON DE L'IODE AVEC L'HYDROGÈNE.

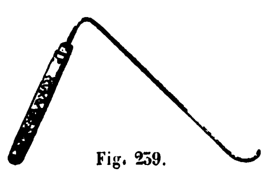
Acide iodhydrique, HIo.

§ 199. L'affinité de l'iode pour l'hydrogène est beaucoup plus faible que celle du brôme pour ce gaz; aussi ces deux corps ne se combinent-ils pas directement, même lorsqu'on fait passer un mélange de gaz hydrogène et de vapeur d'iode à travers un tube de porcelaine rougi. Cependant une combinaison partielle a lieu lorsqu'on dirige le mélange à travers un tube de verre rempli de mousse de platine et chauffé à 400°. Si l'on chauffe de l'iodure de sodium avec de l'acide sulfurique concentré, on n'obtient pas d'acide iodhydrique, mais seulement un mélange de gaz acide sulfureux et de vapeur d'iode. Il y a décomposition mutuelle de l'acide sulfurique et de l'acide iodhydrique.

Acide iodhydrique... { Iode. / Hydrogène.. } Eau.
Acide sulfurique..... { Oxygène. . . } Eau. / Acide sulfureux.

$$HIo + SO^3 = SO^2 + HO + Io.$$

On prépare le gaz acide iodhydrique en décomposant de l'iodure de phosphore par une petite quantité d'eau. A cet effet, on place dans un tube fermé par un bout (fig. 239) des couches alternatives de phosphore, d'iode et de verre concassé, humecté d'eau, et l'on chauffe légèrement. L'iodure de phosphore se décompose à mesure qu'il se produit, au contact de l'eau, il se forme de l'acide phosphoreux qui reste dans le tube, et de l'acide iodhydrique gazeux qui se dégage. Ce gaz ne peut pas être recueilli sur le mercure, car ce métal le décompose en s'emparant de l'iode, et met l'hydrogène en liberté; il faut le recevoir dans un flacon sec à petite ouverture, comme on le fait pour le chlore (page 255). La densité du gaz acide iodhydrique est 4,443. Ce gaz est incolore; il répand des fumées épaisses à l'air; il est extrêmement soluble dans l'eau, et donne lieu à une dissolution fortement acide qui répand des fumées quand elle est concentrée.


Fig. 239.

L'acide iodhydrique est un composé peu stable; le chlore et le brôme le décomposent facilement en s'emparant de son hydrogène, et mettent l'iode en liberté. L'acide iodhydrique est même décomposé par l'oxygène de l'air à la température ordinaire, lorsqu'il est

en dissolution dans l'eau. La dissolution d'acide iodhydrique se colore, en effet, promptement à l'air; une partie de l'acide iodhydrique est décomposée par l'oxygène de l'air, il se forme de l'eau, et l'iode, mis en liberté, se dissout dans l'acide iodhydrique non altéré. La dissolution de cet acide peut dissoudre une grande quantité d'iode. A mesure que la décomposition de l'acide iodhydrique avance, la liqueur prend une couleur brune de plus en plus foncée; bientôt il ne reste plus assez d'acide iodhydrique non altéré pour tenir tout l'iode en dissolution, et celui-ci commence à se déposer lentement en cristaux très-réguliers, qui acquièrent quelquefois un volume considérable.

L'acide iodhydrique ne peut pas être analysé par le même procédé que les acides chlorhydrique et brômhydrique, c'est-à-dire, en décomposant le gaz dans une cloche courbe sur le mercure par le potassium, car on sait que le mercure lui-même le décompose. Mais il est facile de reconnaître que l'acide iodhydrique est formé de 1 volume de gaz hydrogène et de 1 volume de vapeur d'iode sans condensation. En effet, si l'on ajoute

à la densité du gaz hydrogène	0,0692
la densité de la vapeur d'iode	8,7160
on trouve	8,7852

qui est sensiblement le double de 4,445, nombre qui a été trouvé par l'expérience pour la dènsité du gaz acide iodhydrique.

Sa composition en poids est donc :

	Hydrogène	0,78
	Iode	99,22
		100,00
ou	Hydrogène	12,50
	Iode	1566,70
	Acide iodhydrique	1579,20

Nous prendrons pour équivalent de l'iode le nombre 1566,70. Celui du gaz acide iodhydrique sera alors 1579,20. L'équivalent de l'acide gazeux en volume sera de 4 volumes, comme les équivalents des acides chlorhydrique et brômhydrique.

COMBINAISON DE L'IODE AVEC L'AZOTE.

Iodure d'azote, $AzIo^3$.

§ 200. L'iodure d'azote est un composé fulminant comme le chlorure, mais il est solide à la température ordinaire. On l'obtient en

plaçant dans des verres de montre de petites quantités d'iode bien pulvérisé et versant dessus de l'ammoniaque concentrée. Au bout d'un quart d'heure, la réaction est terminée. On verse la matière sur de petits filtres; il se dépose une poudre d'un gris noir qu'on lave rapidement avec un peu d'eau; c'est l'iodure d'azote. Cette matière ne détone pas, en général, tant qu'elle est humide. Quelquefois, cependant, une détonation a lieu, même dans les verres de montre, lorsqu'on touche la matière avec une baguette de verre. Mais, aussitôt que l'iodure d'azote est sec, il détone par le plus léger frottement, tel que celui que l'on produit avec une barbe de plume; souvent même il détone spontanément. La formule de ce composé est analogue à celle du chlorure d'azote : elle est $AzIo^3$.

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC LE SOUFRE.

Sulfures d'iode.

§ 201. On ne connaît pas jusqu'ici de combinaisons à proportions définies de l'iode et du soufre. Lorsqu'on chauffe ces deux corps ensemble, ils se combinent; mais, si l'on porte la température plus haut, la combinaison se détruit et l'iode se volatilise.

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC LE CHLORE.

Chlorures d'iode.

§ 202. Si l'on fait arriver un courant de chlore sur de l'iode placé dans un tube de verre, les deux corps se combinent : il se forme d'abord un liquide brun; mais, en continuant l'action du chlore, le liquide se change en une matière cristalline d'un blanc jaunâtre. Ces combinaisons ont été peu étudiées jusqu'ici.

FLUOR.

Équivalent = 239,8.

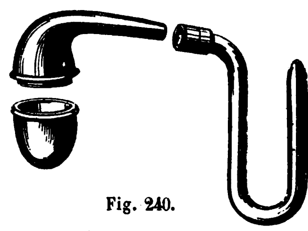
§ 203. On ne connaît pas, jusqu'à présent, les propriétés du fluor isolé, ce qui tient moins à la difficulté de séparer ce corps de ses combinaisons qu'à sa grande affinité pour les substances avec lesquelles on fabrique nos vases de chimie. Le fluor attaque immédiatement le verre et tous les métaux, même le platine. On n'a pas réussi jusqu'à présent à l'isoler avec certitude; on a pensé l'obtenir en décomposant à une haute température le fluorure d'argent par le chlore; un gaz incolore et attaquant fortement le verre se dégage; mais on n'a pas pu en déterminer les propriétés, ni même démontrer qu'il est formé par le fluor isolé.

On ne connaît pas encore de combinaisons du fluor avec l'oxygène, mais on prépare facilement sa combinaison avec l'hydrogène, l'acide fluorhydrique, acide important par ses applications.

COMBINAISON DU FLUOR AVEC L'HYDROGÈNE.

Acide fluorhydrique, HFl.

§ 204. On prépare cet acide, en faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur du fluorure de calcium, ou *spath fluor*, minéral assez commun dans la nature. L'acide fluorhydrique attaque le verre, la porcelaine et la plupart des métaux; pour le préparer, on est obligé d'avoir recours à des vases de platine ou de plomb. L'appareil que l'on emploie ordinairement dans les laboratoires se compose d'une cornue en plomb (fig. 240), formée de deux pièces qui s'emboîtent; la pièce inférieure, en forme de capsule, contient le mélange; la pièce supérieure forme le dôme et le col de la cornue, et dirige les vapeurs acides dans un récipient. Celui-ci est formé par un tuyau en plomb, recourbé, et qui s'ajuste à frottement sur le col de la cornue; il porte, à son extrémité, un petit trou qui livre passage à l'air dilaté ou à l'excès de vapeur; on enveloppe ce récipient de glace pendant l'opération.


Fig. 240.

On place le spath fluor, en poudre fine, dans la capsule, puis on y verse un poids double environ d'acide sulfurique concentré; on

remue avec une spatule de platine ou de plomb. On monte ensuite l'appareil et on couvre les jointures avec un lut terreux que l'on maintient au moyen d'une bande de papier. On chauffe la cornue avec quelques charbons placés dessous, en prenant des précautions pour ne pas atteindre le point de fusion du plomb; pour plus de sûreté, on peut chauffer la cornue dans un bain de sable, ou mieux, dans un bain d'huile. Lorsque l'opération est terminée, on verse l'acide fluorhydrique qui s'est condensé dans le récipient, dans un vase d'argent ou de plomb, que l'on ferme avec un bouchon du même métal soigneusement rodé.

L'acide fluorhydrique que l'on obtient ainsi est l'acide anhydre; si on voulait obtenir de l'acide étendu d'eau, il serait convenable de placer dans le récipient une certaine quantité d'eau qui faciliterait beaucoup la condensation des vapeurs acides.

La théorie de cette opération est très-simple; elle est la même que celle de la préparation du gaz acide chlorhydrique (§ 183) :

$$CaFl + SO^3.HO = CaO.SO^3 + HFl.$$

On obtient plus sûrement l'acide fluorhydrique anhydre en chauffant le fluorhydrate de fluorure de potassium KFl.HFl dans une petite cornue en platine, munie d'un récipient, également en platine; l'acide fluorhydrique anhydre se condense dans le récipient, et le fluorure de potassium KFl reste dans la cornue.

L'acide fluorhydrique est une des substances les plus dangereuses à manier; une goutte d'acide anhydre sur la peau produit une inflammation très-vive, souvent accompagnée de fièvre. Une brûlure qui s'étendrait sur une grande surface pourrait occasionner les accidents les plus graves et même la mort. Lorsque l'acide est mêlé avec l'eau, il est beaucoup moins corrosif; mais, même dans ce cas, on ne doit le manier qu'avec les plus grandes précautions.

L'acide fluorhydrique anhydre forme un liquide incolore, ayant pour densité 1,06; il ne se congèle à aucune température, et bout vers 30°. Il produit à l'air des vapeurs blanches, épaisses, qui sont dues à sa combinaison avec la vapeur aqueuse de l'air. L'acide fluorhydrique a une grande affinité pour l'eau et se mêle avec ce liquide en toutes proportions. Quand on verse l'acide anhydre dans l'eau, chaque goutte produit un bruit semblable à celui d'un fer rouge que l'on y plongerait. L'acide, mêlé à une suffisante quantité d'eau, ne fume plus à l'air.

L'acide fluorhydrique attaque le verre; nous verrons plus loin quelle est la réaction chimique qui se produit. On s'en sert pour graver sur le verre, et, principalement, pour tracer les divisions sur

les tiges des thermomètres et sur les cloches, comme nous l'avons indiqué, page 113. On grave également à l'acide fluorhydrique gazeux; on obtient même ainsi des divisions plus fines, et très-visibles parce qu'elles sont opaques; tandis que celles qui sont obtenues avec l'acide liquide sont transparentes et ont besoin d'être profondes pour être suffisamment apparentes. Pour graver à l'acide gazeux, on met dans une caisse en plomb un mélange de spath fluor en poudre très-fine et d'acide sulfurique concentré, et l'on expose la pièce à graver à l'action des vapeurs acides qui se dégagent.

L'acide fluorhydrique présente la plus grande analogie avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique; aussi est-il probable qu'il présente une composition semblable, c'est-à-dire qu'il est formé de $\frac{1}{2}$ volume de fluor et de $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène sans condensation. Mais cette composition n'a pu être vérifiée par des expériences directes, parce que l'on n'a pas réussi jusqu'ici à isoler le fluor, de manière à en déterminer la proportion, ni même à prendre la densité de l'acide fluorhydrique gazeux.

§ 205. La composition en poids de l'acide fluorhydrique et l'équivalent du fluor peuvent être déterminés de la manière suivante :

On pèse dans un creuset de platine une certaine quantité de spath fluor, réduit en poussière impalpable, et on le traite par de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'il soit transformé entièrement en sulfate. Il convient, pour cela, d'arroser plusieurs fois la matière avec l'acide sulfurique, et d'évaporer l'excès d'acide au moyen d'une lampe à alcool. A la fin, on calcine le sulfate de chaux à la chaleur rouge.

On trouve ainsi que 10 grammes de spath fluor ou fluorure de calcium, CaFl, donnent 17gr,345 de sulfate de chaux, $CaO.SO^3$.

Or la composition du sulfate de chaux, en chaux et en acide sulfurique, peut être déterminée facilement par l'expérience suivante :

On prend 10 grammes de chaux vive, CaO, très-pure; on l'arrose avec de l'acide sulfurique dans un creuset de platine, on évapore l'excès d'acide, et on calcine au rouge le sulfate de chaux produit.

On trouve ainsi que 10 grammes de chaux donnent 24gr,261 sulfate de chaux; on en déduit que le sulfate de chaux renferme :

Chaux....................	41,22
Acide sulfurique...........	58,78
	100,00.

Or 58,78 d'acide sulfurique renferment 35,268 d'oxygène, et nous avons dit (page 213) que, dans les sulfates neutres, la quantité d'oxygène de la base est le $\frac{1}{3}$ de celle qui existe dans l'acide sulfurique. Les 41,22 de chaux renferment donc :

Oxygène..................	11,756
Calcium..................	29,464
	41,220

Par suite, 100 de chaux renferment :

Oxygène....	28,52	ou 1	éq. oxygène....	100,0
Calcium....	71,48	1	» calcium....	250,6
	100,00	1	» chaux......	350,6.

Nous pouvons donc calculer, par une simple proportion, la quantité de calcium qui se trouve dans nos 17gr,345 de sulfate de chaux ; cette quantité est de 5gr,110.

Dans les 10 grammes de fluorure de calcium, il y a donc 5gr,110 de calcium. Mais nous considérons ce corps comme formé uniquement de calcium et de fluor; les 10 grammes renferment donc 4gr,890 de fluor. Par suite, la composition du fluorure de calcium est

Fluor................................	48,90
Calcium..............................	51,10
	100,00.

Si nous admettons que le fluorure de calcium a pour formule CaFl, c'est-à-dire, qu'il est formé de 1 équivalent de fluor et de 1 équivalent de calcium, nous obtiendrons l'équivalent du fluor en posant la proportion

$$51,10 : 48,90 :: 250,6 : x, \text{ d'où } x = 239,8.$$

D'ailleurs, la réaction qui produit l'acide fluorhydrique, et qui est représentée par l'équation :

$$CaFl + SO^3.HO = CaO.SO^3 + HFl,$$

montre que l'acide fluorhydrique est formé de 1 équivalent de fluor et de 1 équivalent d'hydrogène.

L'acide fluorhydrique renferme donc :

1 éq. fluor..................	239,80	95,05
1 » hydrogène..............	12,50	4,95
1 » acide fluorhydrique......	252,30	100,00.

Cet exemple montre comment on peut souvent obtenir la composition des corps dont il n'est pas possible de faire l'analyse directe. Mais il est important de remarquer que tout notre raisonnement est basé sur cette hypothèse, que le fluorure de calcium ne renferme que du calcium et un corps simple, le fluor, qui n'a pas été isolé jusqu'ici avec certitude; et que, par conséquent, les formules précédentes seraient inexactes, si notre hypothèse n'était pas fondée.

PHOSPHORE.

Équivalent = 387,5.

§ 206. Le phosphore* peut être obtenu sous les trois états, solide, liquide et gazeux. A la température ordinaire de l'été, il est mou et flexible comme la cire; il est dur et cassant à la température de la glace fondante. Le phosphore cristallise difficilement par fusion, parce qu'il passe graduellement de l'état liquide à l'état solide, circonstance qui s'oppose toujours à la cristallisation; mais on peut le faire cristalliser par voie de dissolution. Si l'on fond ensemble, sous l'eau, 2 parties de phosphore et 1 partie de soufre, on obtient une combinaison qui contient un excès de phosphore en dissolution. Une partie de ce phosphore se dépose par le refroidissement, et prend souvent alors la forme de cristaux réguliers qui sont des dodécaèdres rhomboïdaux (voy. fig. 22, page 16). On peut employer également le sulfure de carbone comme dissolvant du phosphore; la dissolution, évaporée lentement, et à la température ordinaire, dans un courant de gaz acide carbonique, donne de beaux cristaux de phosphore.

Le phosphore a une densité de 1,83 environ. Il est à peu près incolore et translucide quand il est complétement pur. Le plus souvent, dans les laboratoires, il a une légère teinte jaunâtre. Le phosphore change de couleur et devient rouge, même dans le vide, lorsqu'on l'expose à la lumière solaire, ce qui prouve que ce changement est dû à des modifications moléculaires et non à une combinaison chimique.

Le phosphore fond vers 44°,2, et bout à 290°, sa vapeur est incolore, elle a pour densité 4,326.

Le phosphore a une grande affinité pour l'oxygène; il suffit de le chauffer à l'air jusqu'à 60° environ pour qu'il prenne feu; souvent, on détermine cette inflammation par le simple frottement. Le phosphore subit au contact de l'air une combustion lente, même à la température ordinaire; un bâton de phosphore, exposé à l'air, est toujours enveloppé d'une légère fumée qui se renouvelle incessamment; cette fumée est lumineuse dans l'obscurité. C'est cette pro-

* Le phosphore a été découvert en 1669 par Brandt, alchimiste de Hambourg, qui l'obtint par la calcination des résidus de l'évaporation de l'urine. Brandt tint son procédé secret. Kunckel le découvrit quelques années après. Mais c'est seulement en 1769 que Gahn et Schéele découvrirent que le phosphore était contenu en grande quantité dans les os des animaux, et qu'ils donnèrent le moyen de l'en extraire.

priété du phosphore qui lui a fait donner son nom (de φῶς, lumière, φορός, qui porte). Si l'exposition à l'air se prolonge longtemps, le morceau de phosphore diminue d'une manière très-sensible et il finirait même par disparaître entièrement, si la durée de l'exposition était suffisante. Il est facile de reconnaître que ce phénomène est accompagné d'une véritable combustion du phosphore. En effet, si l'on fait l'expérience dans une cloche renfermant un volume limité d'air et placée sur la cuve à eau, on voit le volume du gaz diminuer par suite de l'absorption de l'oxygène de l'air. Au bout de quelque temps, la lumière cesse et avec elle la diminution de volume; mais le phénomène reparaît, si l'on introduit une nouvelle quantité d'air pur. L'air qui a séjourné ainsi quelque temps avec le phosphore est dépouillé de tout son oxygène, et ne peut plus entretenir la combustion. Si l'on remplace l'air de la cloche par de l'oxygène pur, on reconnaît que le phosphore ne luit qu'autant que la température est supérieure à 20°, tandis que le phénomène de lumière se manifesterait dans l'air atmosphérique à des températures beaucoup plus basses. On doit en conclure que le phosphore est plus facilement combustible dans l'air atmosphérique que dans le gaz oxygène pur; et, cependant, nous savons que sa combustion vive est beaucoup plus intense dans l'oxygène. On a reconnu que le phosphore ne se combine directement avec l'oxygène, à une basse température, que si ce gaz est très-dilaté; par exemple, s'il n'a que la densité qu'il possède dans l'air atmosphérique, où $\frac{1}{5}$ de gaz oxygène se trouve mêlé avec $\frac{4}{5}$ de gaz azote. Si l'on place un fragment de phosphore dans un ballon plein de gaz oxygène communiquant avec une machine pneumatique, on reconnaît, si la température est basse, que le phosphore n'est pas lumineux lorsque la force élastique du gaz est égale à celle de l'atmosphère; mais, en raréfiant le gaz au moyen de la machine, le phénomène de lumière apparait aussitôt.

Si l'on trace, sur un mur, dans l'obscurité, des traits avec un bâton de phosphore, ces traits restent lumineux pendant quelque temps. La lumière s'éteint lorsque le phosphore qui était resté adhérent au mur a disparu par évaporation et par combustion.

Le phosphore, en brûlant avec flamme dans l'oxygène ou dans l'air, produit une matière pulvérulente, blanche, très-déliquescente: c'est l'*acide phosphorique*. Lorsque le phosphore éprouve seulement la combustion lente, au contact de l'air, à la température ordinaire, il ne se forme plus d'acide phosphorique; mais un degré inférieur d'oxydation : c'est l'*acide phosphoreux*. Ainsi nous voyons le même corps produire, par sa combinaison directe avec l'oxygène, deux com-

posés différents, suivant la température à laquelle la combinaison a lieu.

Le phosphore est un corps très-dangereux à manier à cause de sa facile inflammation. Les brûlures qu'il occasionne sont très-douloureuses et amènent quelquefois des accidents graves; aussi ne saurait-on manier ce corps avec trop de précaution. Dans les laboratoires, on le conserve dans des flacons remplis d'eau. Quand on veut se servir d'un morceau de phosphore, on sort un des bâtons de phosphore de l'eau, on en détache le fragment convenable avec des ciseaux, pendant qu'il est encore mouillé, et on l'essuie ensuite avec du papier joseph, en le touchant le moins possible avec les doigts.

Le phosphore est beaucoup plus facilement combustible quand il est impur que lorsqu'il est à l'état de pureté parfaite. On utilise souvent, dans les laboratoires, des résidus de phosphore provenant de diverses opérations, et dans lesquels le phosphore est mêlé avec une petite quantité d'oxyde rouge de phosphore. Ces résidus sont plus facilement combustibles que le phosphore pur, et demandent à être maniés avec encore plus de précautions; ils s'enflamment souvent spontanément quand ils sont secs, si la température extérieure est élevée.

Le phosphore s'altère même sous l'eau, dans les flacons bouchés, quand il est exposé à la lumière, il perd sa transparence à partir de la surface. Le phosphore ne paraît subir, dans cette circonstance, qu'un changement de disposition moléculaire. Cette altération se fait beaucoup plus lentement à l'abri de la lumière; aussi a-t-on soin, dans les laboratoires, de placer les flacons renfermant le phosphore dans des étuis opaques de fer-blanc ou de carton.

Le phosphore éprouve, par un refroidissement rapide, une modification analogue à celle que subit le soufre dans les mêmes circonstances; mais elle est plus difficile à produire. Si l'on verse, dans de l'eau très-froide, du phosphore fondu, chauffé à une température voisine de son point d'ébullition, on obtient une masse d'un brun foncé dont la consistance est très-différente de celle du phosphore ordinaire. Cette expérience ne réussit bien qu'avec du phosphore très-pur, qui a été soumis à plusieurs distillations. La présence d'une très-petite quantité de matières étrangères suffit pour altérer notablement les propriétés physiques du phosphore. Un millième de soufre le rend cassant, même à une température supérieure à 20°.

Le phosphore, entrant en ébullition à une température peu élevée, peut être facilement distillé dans des appareils en verre; mais l'expérience demande à être faite avec des précautions particulières, à cause de l'inflammabilité du phosphore. Quand on veut en distiller

une petite quantité, on place le phosphore dans une cornue A en verre (fig. 241), dont on engage le col dans un tube en U un peu large *abc*, au fond duquel on a placé une couche d'eau, qui a pour but d'intercepter la communication avec l'air extérieur et de préserver le phosphore distillé. On chauffe la cornue, l'air dilaté déprime l'eau et la fait monter dans la seconde branche du tube en U, jusqu'à ce qu'il puisse traverser la colonne liquide sous forme de bulles. Bientôt le phosphore distille, se condense et se rend au fond du tube en U, où il reste liquide si l'eau est à une température supérieure à 40°. Si la distillation vient à s'arrêter, ou même à se ralentir, il peut y avoir absorption; mais cette absorption présente peu d'inconvénient si l'appareil est convenablement disposé. Les vapeurs de phosphore venant à se condenser dans la cornue, le vide s'y fait. Pressée par l'atmosphère, l'eau s'élève dans la partie *a* du tube, et, si celle-ci n'est pas assez grande, elle peut monter jusque dans la cornue, dont elle détermine la rupture avec explosion; l'opérateur court alors le risque d'être gravement brûlé par le phosphore. Si la branche *a* est, au contraire, assez grande pour contenir toute l'eau, l'air pénètre sous forme de bulles dans la cornue, et il n'y a pas d'explosion à craindre. Ainsi le tube *ab* fonctionne à la fois comme récipient et comme tube de sûreté.

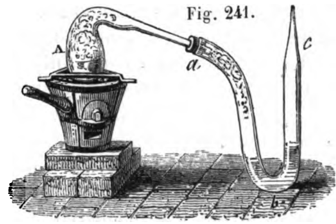


Fig. 241.

Il est encore plus commode de distiller le phosphore au milieu d'un courant de gaz hydrogène. On chauffe alors le phosphore dans une cornue tubulée, et l'on fait arriver un dégagement continu d'hydrogène par la tubulure.

Nous avons dit que le phosphore prenait une couleur rouge sous l'influence de la lumière solaire; il se transforme alors en une modification isomérique très-remarquable, sous laquelle ce corps présente des propriétés complétement différentes de celles que manifeste le phosphore ordinaire. On obtient ce phosphore rouge en grande quantité en maintenant du phosphore pendant plusieurs heures, à une température comprise entre 230° et 250°, dans un gaz sur lequel il ne peut pas exercer d'action chimique. On fait l'expérience dans une cornue préalablement remplie de gaz acide carbonique ou d'hydrogène. Une portion notable du phosphore distille et se condense à l'état de phosphore ordinaire; une autre portion se change en phosphore rouge, dont la quantité augmente avec la durée de l'opération. On

laisse refroidir la cornue, et on traite, à plusieurs reprises, la matière par du sulfure de carbone, qui dissout le phosphore ordinaire et laisse le phosphore modifié, sous la forme d'une poudre amorphe d'un rouge plus ou moins foncé.

Le phosphore rouge ne diffère pas moins du phosphore ordinaire par ses propriétés chimiques que par ses propriétés physiques. Tandis que le phosphore ordinaire fond à 44°; le phosphore rouge peut être chauffé jusqu'à 250° sans prendre l'état liquide; à 260°, il repasse à l'état de phosphore ordinaire. Si l'on maintient pendant plusieurs jours le phosphore rouge à une température voisine de celle qui produit sa transformation en phosphore ordinaire, il s'agrége sous la forme d'une masse brune, très-dure, cassante, et présentant une cassure brillante et conchoïde. Sa densité a été trouvée de 1,96, un peu plus grande que celle du phosphore ordinaire.

Le phosphore rouge n'a pas d'odeur sensible à la température ordinaire; il se conserve sans altération à l'air et n'y devient lumineux que si on le chauffe jusqu'à 200°. Il ne se combine pas avec le soufre, même à la température de la fusion de ce dernier corps; tandis que le phosphore ordinaire, chauffé légèrement avec du soufre, s'y combine avec explosion.

Ces deux modifications du phosphore nous offrent l'exemple d'isomérie le plus remarquable; elles présentent plus de différences, dans leurs propriétés physiques et dans la manière dont elles se comportent avec les réactifs que beaucoup de corps simples différents. L'identité chimique des particules qui composent ces deux modifications n'est démontrée que par l'identité absolue des composés qu'elles produisent.

§ 207. Le phosphore joue un rôle important dans l'économie animale, car il entre dans la constitution des os. Lorsque les os sont brûlés au contact de l'air, la matière organique se détruit complétement, et se dégage à l'état de produit gazeux. La cendre qui reste n'est plus qu'un mélange de phosphate de chaux basique et de carbonate de chaux. C'est de cette cendre d'os que l'on extrait le phosphore dans les arts. A 3 parties en poids de cendre on ajoute 2 parties d'acide sulfurique et 15 à 20 parties d'eau; on mélange le tout avec une spatule, et on l'abandonne à lui-même pendant vingt-quatre heures. L'acide sulfurique décompose le carbonate de chaux, s'empare de la chaux, avec laquelle il forme du sulfate de chaux, et chasse l'acide carbonique qui se dégage. L'acide sulfurique agit également sur le phosphate basique de chaux, mais il ne le décompose pas entièrement; il lui enlève seulement une partie de la chaux, en formant une nouvelle quantité de sulfate de chaux, et laisse le

phosphate à l'état de phosphate acide de chaux. Ce dernier sel est très-soluble dans l'eau, tandis que le sulfate de chaux l'est, au contraire, très-peu.

On sépare ces deux sels, en versant le tout dans un sac en toile serrée qui retient le sulfate de chaux et laisse passer la dissolution de phosphate acide; on exprime la masse pour en retirer la liqueur le plus complétement possible. La dissolution de phosphate acide de chaux est évaporée dans une chaudière en cuivre jusqu'à consistance sirupeuse; puis on ajoute, par petites portions, du charbon pulvérisé, et l'on dessèche complétement la masse. La matière, desséchée à la chaleur du rouge sombre, est placée dans une cornue en terre A (fig. 242), recouverte extérieurement d'un lut argileux. Le col de la

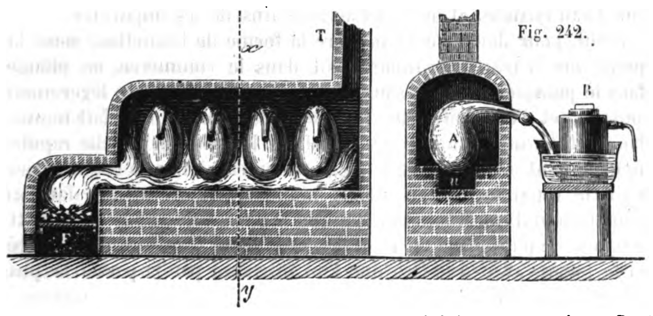


Fig. 242.

cornue s'engage dans la tubulure d'un récipient en cuivre B, à moitié rempli d'eau et muni d'un tube de dégagement *t*. On place ordinairement plusieurs de ces cornues les unes à côté des autres dans un four à réverbère qui communique avec un ou deux foyers F. La flamme des foyers pénètre dans le four par le conduit horizontal *u*, et se dégage ensuite dans la cheminée T, après s'être développée dans le four. Les récipients B sont placés dans une même auge, remplie d'eau que l'on maintient à une température d'environ 40°, pour que le phosphore ne puisse pas se solidifier et obstruer la tubulure. On ménage le feu au commencement de l'opération. Il se dégage des gaz inflammables qui consistent en hydrogène et gaz oxyde de carbone. Le phosphate acide de chaux, desséché, retient de l'eau chimiquement combinée, laquelle ne se dégage qu'à une haute température. Cette eau, au moment où elle devient libre, rencontre du charbon incandescent, et se décompose en produisant du gaz hydrogène et du gaz oxyde de carbone :

$$HO + C = CO + H.$$

Le phosphate acide de chaux se décompose en phosphate de chaux basique qui n'est pas altéré, et en acide phosphorique qui, au contact du charbon incandescent, donne du phosphore et de l'oxyde de carbone :

Acide phosphorique.....	{ Phosphore.	
	{ Oxygène........	} Oxyde de carbone.
Carbone.....		}

$$PhO^5 + 5C = Ph + 5CO.$$

Le phosphore distille et se condense à l'état liquide dans la tubulure et dans le récipient. Il reste dans la cornue du phosphate de chaux basique mélangé avec le charbon qui a été mis en excès. On filtre le phosphore à travers une peau de chamois que l'on presse sous l'eau chaude, et on le débarrasse ainsi de ses impuretés.

Enfin, pour donner à la matière la forme de baguettes, sous laquelle on la trouve ordinairement dans le commerce, on plonge, dans le phosphore fondu sous l'eau, un tube de verre légèrement conique, et l'on aspire par l'autre bout. Quand on a fait monter dans le tube une colonne de phosphore liquide, on bouche rapidement le bout du tube avec le doigt, pour empêcher la colonne soulevée de retomber, et on plonge immédiatement le tube dans un baquet plein d'eau froide qui solidifie le phosphore. Pour faire sortir le bâton de phosphore du tube de verre dans lequel il s'est moulé, on le pousse avec une tige que l'on introduit par la partie la plus étroite de ce tube.

§ 208. La facile combustibilité du phosphore l'a fait employer pour des briquets et pour des allumettes qui s'enflamment par simple friction. Cette application a donné, depuis quelques années, une grande extension à la fabrication du phosphore.

Les briquets phosphoriques consistent en de petits flacons de plomb, au fond desquels on a placé un peu de phosphore. Ces flacons doivent être maintenus exactement fermés. Pour s'en servir, on y plonge une allumette soufrée ordinaire, qui enlève quelques parcelles de phosphore. L'allumette ne s'enflamme pas immédiatement; pour qu'elle prenne feu, il faut la frotter sur un morceau de liége ou de bois. Ces briquets sont d'un usage dangereux; ils sont d'ailleurs promptement hors de service, quand on n'a pas soin de les tenir parfaitement bouchés; le phosphore, absorbant l'oxygène de l'air, se change en acides phosphoreux et phosphorique qui attirent l'humidité et empêchent le briquet de fonctionner.

Les allumettes phosphoriques, que l'on appelle aussi *allumettes chimiques*, sont des allumettes soufrées ordinaires, à l'extrémité

desquelles on a fait adhérer une petite quantité d'une pâte combustible qui prend feu par la simple friction contre un corps dur. Le principe combustible de ces pâtes est toujours le phosphore, mais on y ajoute des matières propres à fournir de l'oxygène pour activer la combustion. Ces matières sont de l'azotate et du chlorate de potasse, ou certains oxydes métalliques tels que le bioxyde de manganèse ou un oxyde de plomb appelé *minium*, qui abandonnent facilement une portion de leur oxygène. Le chlorate de potasse rend la pâte détonante; en frottant l'allumette, il y a une petite explosion qui projette quelquefois de la matière enflammée. Les pâtes préparées avec l'azotate de potasse brûlent tranquillement; mais, pour leur donner l'inflammabilité convenable, on y ajoute souvent une petite quantité de chlorate.

Pour confectionner la pâte, on fait fondre du phosphore dans une proportion convenable d'eau à 50°, on ajoute une quantité déterminée de chlorate et d'azotate de potasse qui se dissolvent dans l'eau, puis les oxydes métalliques, si on en emploie, enfin un mucilage de gomme. On triture le tout ensemble jusqu'à ce que l'on ait obtenu une pâte homogène, dans laquelle on n'aperçoive plus à l'œil aucun globule de phosphore. On colore ordinairement la pâte, soit avec du bleu de Prusse, soit avec du minium, qui lui donne une couleur rouge.

On trempe les allumettes soufrées dans cette pâte, de manière que celle-ci ne s'attache qu'à leur extrémité, puis on laisse sécher. En frottant ces allumettes sur un corps dur et rugueux, la matière phosphorée prend feu; elle communique son inflammation au soufre, et celui-ci au bois de l'allumette. Quelquefois, pour rendre la friction plus efficace, on mêle à la pâte une certaine quantité de verre pilé.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 209. Le phosphore forme quatre combinaisons avec l'oxygène, trois de ces combinaisons sont acides, ce sont :

1° L'acide phosphorique.................... PhO^5
2° L'acide phosphoreux.................... PhO^3
3° L'acide hypophosphoreux................ PhO.

La quatrième est un composé indifférent qui renferme moins d'oxygène que les précédents; on lui donne le nom d'*oxyde de phosphore*.

Acide phosphorique, PhO^5.

§ 210. Le phosphore, en brûlant dans l'oxygène ou dans l'air, produit une fumée blanche, épaisse, qui se dépose sous la forme d'une poussière blanche, attirant promptement l'humidité de l'air. Cette substance est l'acide phosphorique. Pour l'obtenir en quantité considérable, on prend une grande cloche en verre, que l'on sèche bien et que l'on pose sur une assiette également séchée (fig. 243); on place sous la cloche quelques fragments de chaux vive dans une capsule, et on les y laisse pendant quelques heures pour dessécher l'air intérieur. On retire ensuite la capsule, et on la remplace par une autre plus petite, dans laquelle on a préalablement enflammé un fragment de phosphore. La combustion continue sous la cloche, tant que celle-ci renferme une quantité d'oxygène suffisante; l'acide phosphorique se dépose, sous la forme d'une poussière blanche, sur les parois de la cloche et sur l'assiette, et il reste, dans la petite capsule, après la combustion complète du phosphore, une matière rougeâtre qui n'est autre chose que de l'oxyde de phosphore. On rassemble rapidement l'acide phosphorique pulvérulent, avec une spatule de platine, et on le renferme dans un flacon à l'émeri, bien desséché.



Fig. 243.

On peut rendre cette opération continue au moyen de l'appareil représenté par la figure 244.

L'espace dans lequel se fait la combustion du phosphore est un grand ballon A, à trois tubulures, que l'on a bien desséché. Le bouchon qui ferme la tubulure supérieure est traversé par un large tube *ab* de 12 à 14 millimètres de diamètre intérieur, ouvert aux deux bouts, et qui descend jusque vers le milieu du ballon. Une petite capsule de porcelaine *v* est attachée, avec quelques fils de platine, au-dessous de l'orifice inférieur de ce tube. A la seconde tubulure *d*, on adapte un tube C, rempli d'une matière desséchante, de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, par exemple. Enfin, dans la troisième tubulure *g*, on adapte un large tube recourbé *gh*, dont l'autre extrémité descend dans un flacon bien desséché B. Ce flacon communique, au moyen du tube *kl*,

avec un appareil aspirant quelconque, qui peut être soit un soufflet aspirant, soit un aspirateur ordinaire à eau, soit enfin un simple

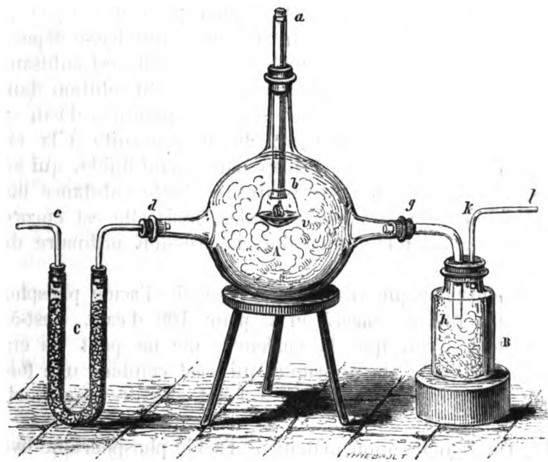


Fig. 244.

tube en métal, un peu long, que l'on place dans une position inclinée ou verticale et que l'on chauffe de manière à produire un fort tirage. On détermine, de la sorte, un courant continu d'air qui pénètre par le tube où il se dessèche, traverse tout l'appareil et se rend à l'aspirateur. On projette, par le tube *ab*, un fragment de phosphore dans la capsule *v*, on l'enflamme avec une tige chauffée, puis on bouche l'ouverture supérieure *a* avec un bouchon. Le phosphore brûle et se change en acide phosphorique dont une partie se dépose dans le ballon A, et le reste dans le flacon B. Lorsque le premier fragment de phosphore a presque disparu, on en fait tomber un second dans la capsule et ainsi de suite; de sorte que l'on peut, au moyen de cet appareil, convertir en acide phosphorique, d'une manière continue, une quantité presque indéfinie de phosphore. Il va sans dire qu'on doit essuyer soigneusement dans du papier joseph les fragments de phosphore, avant de les faire tomber dans la capsule.

L'acide phosphorique que l'on obtient ainsi est anhydre; c'est une matière pulvérulente blanche qui s'agrége et se floconne par la pression. Cette matière est très-avide d'eau; elle attire promptement l'humidité de l'air et tombe en déliquescence. Lorsqu'on la projette dans l'eau, elle produit un bruit semblable à celui d'un fer

rouge qu'on y plongerait; il y a donc beaucoup de chaleur dégagée dans la combinaison de l'acide phosphorique anhydre avec l'eau.

La dissolution aqueuse d'acide phosphorique peut être évaporée; elle donne, d'abord, une liqueur sirupeuse, qui laisse déposer des cristaux d'acide phosphorique hydraté lorsqu'elle est suffisamment concentrée. Si on chauffe indéfiniment cette dissolution dans une capsule de platine, elle perd les dernières quantités d'eau qu'elle peut abandonner par la chaleur; elle fond ensuite à la chaleur rouge et donne une matière transparente, semi-fluide, qui se solidifie sous la forme d'une masse vitreuse. Cette substance donne à la chaleur rouge des vapeurs sensibles, mais elle est encore loin alors de son point d'ébullition sous la pression ordinaire de l'atmosphère.

L'acide phosphorique vitreux n'est pas de l'acide phosphorique anhydre; il renferme encore 11,2 pour 100 d'eau, c'est-à-dire, un équivalent d'eau que la chaleur seule ne peut lui enlever. De sorte que l'acide phosphorique qui s'est combiné une fois avec l'eau ne peut plus être ramené à l'état anhydre par la chaleur seule.

§ 211. On obtient immédiatement l'acide phosphorique hydraté, en dissolvant le phosphore dans l'acide azotique. On prend 1 partie de phosphore et 13 parties d'acide azotique étendu d'eau, et qui doit avoir, au plus, la densité 1,20; on chauffe le tout dans une cornue de verre (fig. 245) dont le col est engagé dans un récipient refroidi. Il se dégage beaucoup de vapeurs rutilantes, et le phosphore disparaît promptement. Lorsque l'acide est plus concentré, l'action peut devenir tellement vive, que les gaz et les vapeurs, ne pouvant plus s'échapper assez promptement par le col de la cornue, déterminent une explosion, toujours dangereuse, à cause du phosphore, dont les brûlures sont très-redoutables. Si l'acide azotique est très-étendu, l'action est beaucoup plus lente et une portion de l'acide azotique distille sans agir sur le phosphore. Lorsque la plus grande partie de la liqueur a passé dans le récipient, on arrête l'opération et on reverse dans la cornue le liquide qui a dis-

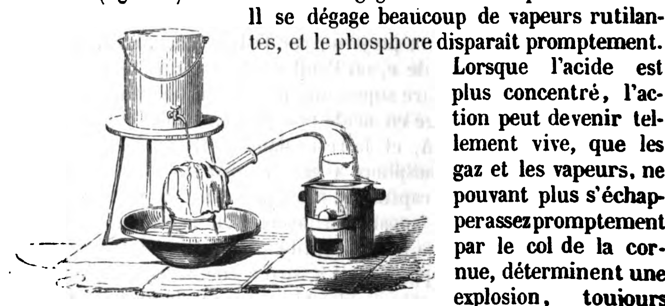


Fig. 245.

tillé; on appelle cette opération *cohober le liquide distillé*. On recommence ensuite la distillation.

Lorsque le phosphore est complétement dissous, on continue la distillation jusqu'à ce que la liqueur de la cornue ait pris une consistance sirupeuse; il faut s'arrêter alors et verser la liqueur dans une capsule de platine où l'on achève la concentration; car, pour chasser les dernières portions d'eau et d'acide azotique, il faudrait appliquer une température élevée, à laquelle l'acide phosphorique attaquerait le verre de la cornue, et, par suite, deviendrait impur.

L'acide phosphorique fondu contient 11,2 pour 100 d'eau. La quantité d'oxygène renfermée dans cette eau est à celle contenue dans l'acide phosphorique réel comme 1 : 5; de sorte que cet hydrate a pour formule $PhO^5 + HO$.

Si l'on abandonne l'acide vitreux sous une cloche, avec une quantité d'eau égale au double de celle qu'il renferme déjà, il se convertit en une masse cristalline qui est un hydrate défini ayant pour formule $PhO^5 + 3HO$. Les mêmes cristaux se forment souvent dans une dissolution d'acide phosphorique convenablement concentrée.

Enfin, si l'on met l'acide vitreux en présence d'une quantité d'eau seulement égale à celle qu'il renferme déjà, on obtient encore des cristaux qui sont différents des précédents et qui ont pour formule $PhO^5 + 2HO$.

Ainsi nous connaissons trois hydrates bien définis de l'acide phosphorique :

1° L'acide phosphorique monohydraté..	$PhO^5 + HO$
2° L'acide phosphorique bihydraté.....	$PhO^5 + 2HO$
3° L'acide phosphorique trihydraté ...	$PhO^5 + 3HO$.

Chacun de ces acides donne lieu à une série de sels particuliers, présentant des propriétés distinctes et que nous étudierons plus loin en détail, lorsque nous nous occuperons des phosphates :

1° Des phosphates monobasiques......	$PhO^5 + RO$
2° Des phosphates bibasiques.........	$PhO^5 + 2RO$
3° Des phosphates tribasiques.........	$PhO^5 + 3RO$.

On prépare quelquefois l'acide phosphorique par la calcination du phosphate d'ammoniaque. Ce phosphate est obtenu en décomposant par l'ammoniaque le phosphate acide de chaux, que l'on produit en traitant les cendres d'os par l'acide sulfurique, comme dans la préparation du phosphore. Ce procédé est très-économique, mais l'acide que l'on obtient conserve toujours un peu d'ammoniaque.

L'acide phosphorique est un acide très-fort, moins énergique, cependant, à la température ordinaire, que l'acide sulfurique; mais, comme il est beaucoup plus fixe, il chasse toujours celui-ci de toutes ses combinaisons lorsqu'on élève suffisamment la température.

§ 212. On détermine la composition de l'acide phosphorique de la manière suivante :

On place 10 grammes de phosphore dans un matras de verre et on les transforme en acide phosphorique au moyen de l'acide azotique; on chasse par l'ébullition la plus grande partie de l'eau et de l'acide azotique en excès. D'un autre côté, on pèse, dans un grand creuset de platine, 100 grammes d'oxyde de plomb pur et on verse sur cet oxyde l'acide contenu dans le matras; ayant soin de laver plusieurs fois ce matras avec de petites quantités d'eau distillée, et de verser ces eaux de lavage dans le creuset. On évapore à sec; la matière desséchée se compose de l'oxyde de plomb et des acides phosphorique et azotique qui sont entrés en combinaison avec cet oxyde. Mais, si l'on calcine le creuset au rouge, l'a zotate de plomb se décompose, et il ne reste, avec les 100 grammes d'oxyde de plomb, que le poids q de l'acide phosphorique produit par les 10 grammes de phosphore. On conclut de là que 10 grammes de phosphore produisent 22^{gr},90 d'acide phosphorique. Ce qui donne, pour l'acide phosphorique, la composition suivante :

Phosphore...........	43,67
Oxygène........... .	56,33
	100,00

La quantité d'eau renfermée dans les acides phosphoriques hydratés se détermine par le procédé que nous avons indiqué pour l'acide sulfurique (§ 136).

Acide phosphoreux, PhO^3.

§ 213. Nous avons vu que, lorsque le phosphore brûle librement dans l'oxygène ou dans l'air atmosphérique, il se change en acide phosphorique. Mais on peut régler la combustion du phosphore de manière qu'il se produise un degré inférieur d'oxydation. Il suffit de faire arriver l'air très-lentement sur le phosphore chauffé; il ne se produit alors que de l'acide phosphoreux. Pour réaliser cette expérience, on place un morceau de phosphore dans un tube de verre *ab* (fig. 246), effilé à l'une de ses extrémités *a*, de manière à ne pré-

senter qu'une ouverture très-petite; on met ce tube en communication, par son extrémité *b*, avec un flacon aspirateur rempli d'eau, on chauffe le phosphore et l'on fait couler très-lentement et pour ainsi dire goutte à goutte, l'eau du flacon. L'air pénètre par l'orifice *a;* la combustion du phosphore se fait au moyen de l'oxygène apporté par la petite quantité d'air, et il ne se produit que de l'acide phosphoreux, qui vient se condenser, sous la forme d'un sublimé pulvérulent, dans la partie antérieure du tube *ab*. Ce sublimé peut être volatilisé, d'une place à l'autre, dans l'atmosphère de gaz azote qui remplit le tube. Il prend feu lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, et se change en acide phosphorique.

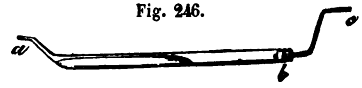


Fig. 246.

Le phosphore, placé dans l'air à la température ordinaire, est toujours environné d'une vapeur blanche qui est lumineuse dans l'obscurité, et qui se condense au contact de l'eau en une liqueur acide. C'est encore de l'acide phosphoreux qui se produit principalement dans cette circonstance. Lorsqu'on veut obtenir à l'aide de ce procédé une quantité notable d'acide phosphoreux, on prend un certain nombre de tubes de verre, tels que *ab* (fig. 247); ces tubes sont terminés en *b* par une ouverture de 1 à 2 millimètres, et ils sont entièrement ouverts en *a*. Dans chacun de ces tubes, on introduit un bâton de phosphore, et l'on place une vingtaine de tubes ainsi chargés dans un entonnoir (fig. 248) que l'on dispose sur un flacon renfermant de l'eau. Le flacon est placé sur une assiette, et est recouvert avec une cloche ouverte par le haut.

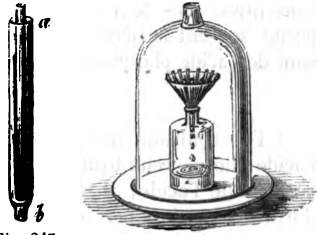


Fig. 247. Fig. 248.

Les bâtons de phosphore brûlent lentement dans l'air, à la température ordinaire; l'acide phosphoreux, qui est le produit de cette combustion, étant plus lourd que l'air, descend dans le flacon, et se dissout dans l'eau; de sorte que l'on obtient, au bout de quelques jours, une dissolution assez concentrée de cet acide.

Si les bâtons de phosphore étaient placés à nu dans l'entonnoir, la chaleur dégagée par la combustion lente du phosphore élèverait assez la température dans les parties où les bâtons sont très-rapprochés, pour déterminer la combustion vive du phosphore. Il y aurait alors inflammation, et il se produirait principalement de l'acide

phosphorique. Les tubes de verre qui enveloppent les bâtons de phosphore s'opposent à cet effet; ils empêchent le contact des bâtons; et la combustion se fait avec moins d'activité, parce que l'air n'arrive pas librement à la surface du corps combustible.

Néanmoins la dissolution que l'on obtient ainsi renferme toujours une certaine quantité d'acide phosphorique. Cela tient à ce que l'acide phosphoreux, au contact de l'air, absorbe rapidement de l'oxygène et se change en acide phosphorique. On conçoit, d'après cela, qu'il est difficile d'éviter qu'une portion de l'acide phosphoreux qui se produit dans l'expérience que nous venons de décrire ne se transforme en acide phosphorique.

On obtient l'acide phosphoreux très-pur en décomposant par l'eau le chlorure phosphoreux $PhCl^3$; il se forme 3 équivalents d'acide chlorhydrique et 1 équivalent d'acide phosphoreux. La réaction est représentée par l'équation suivante :

$$PhCl^3 + 3HO = 3HCl + PhO^3.$$

Les acides phosphoreux et chlorhydrique restent dans la liqueur; mais, en évaporant la dissolution jusqu'à consistance sirupeuse, l'acide chlorhydrique se dégage; et, si l'on place ensuite la liqueur concentrée sous le récipient de la machine pneumatique, elle se prend souvent entièrement en une masse cristalline. Ces cristaux sont de l'acide phosphoreux hydraté. Leur formule est

$$PhO^3 + 3HO.$$

Si l'on continue indéfiniment l'évaporation, par la chaleur, de l'acide phosphoreux hydraté, on reconnait bientôt qu'il y a décomposition de l'acide; il se dégage un mélange de gaz hydrogène et d'hydrogène phosphoré qui s'enflamme à l'air, et, on trouve de l'acide phosphorique dans la liqueur. L'eau et l'acide phosphoreux se décomposent simultanément; une partie de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau se dégage; une autre portion se combine avec le phosphore de l'acide phosphoreux décomposé, et l'oxygène de cet acide, ainsi que celui qui provient de la décomposition de l'eau, s'unissent à l'acide phosphoreux restant, pour le transformer en acide phosphorique.

§ 214. On prépare souvent l'acide phosphoreux, en faisant réagir le chlore sur le phosphore, en présence de l'eau. A cet effet, on met au fond d'une éprouvette (fig. 249) une certaine quantité de phosphore, et, par-dessus, une couche d'eau. On maintient cette éprouvette dans un bain-marie à 40 ou 50°, afin que le phosphore reste liquide; puis on fait arriver du chlore par un tube qui descend jus-

qu'au fond de l'éprouvette. Le chlore se combine d'abord avec le phosphore; mais le chlorure de phosphore se décompose immédiatement, au contact de l'eau, et donne des acides phosphoreux et chlorhydrique.

Il est difficile, néanmoins, d'obtenir ainsi de l'acide phosphoreux très-pur, parce qu'un excès de chlore transforme rapidement, au contact de l'eau, l'acide phosphoreux en acide phosphorique.

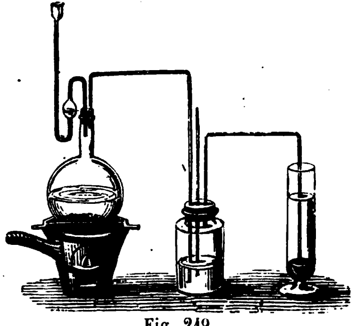


Fig. 249.

§ 215. La composition de l'acide phosphoreux se déduit facilement de celle du chlorure phosphoreux. Nous avons vu, en effet, que lorsque ce chlorure se décompose au contact de l'eau, ses 3 équivalents de chlore sont remplacés par 3 équivalents d'oxygène. Si donc, nous connaissions la composition du chlorure phosphoreux, il nous serait facile, connaissant d'ailleurs les valeurs numériques des équivalents du chlore et de l'oxygène, de calculer la composition de l'acide phosphoreux.

Or la composition élémentaire du chlorure phosphoreux peut se déterminer très-exactement de la manière suivante :

Supposons que l'on prenne 10 grammes de chlorure phosphoreux et qu'on les décompose en les agitant avec de l'eau distillée dans un flacon bouché à l'émeri; puis, que l'on détermine le poids de chlorure d'argent que la dissolution ainsi obtenue précipite dans une dissolution d'azotate d'argent employée en excès, on trouvera que ce poids est de $31^{gr},328$ renfermant $7^{gr},743$ de chlore; 10 grammes de chlorure phosphoreux renferment donc $7^{gr},743$ de chlore; par suite, 100 grammes de chlorure phosphoreux sont composés de

	Chlore........................	77,43
	Phosphore.....................	22,57
		100,00.
ou	1 éq. phosphore................	387,5
	3 » chlore.....................	1329,6
	1 » chlorure phosphoreux......	1717,1.

L'acide phosphoreux se formant au moyen du chlorure phospho-

reux en remplaçant le chlore par une quantité équivalente d'oxygène, il est clair qu'il doit renfermer :

1 éq. phosphore...........	387,5	56,36
3 » oxygène.................	300,0	43,64
1 » acide phosphoreux.........	687,5	100,00.

Acide hypophosphoreux, PhO.

§ 216. Lorsqu'on fait bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse, de soude, de baryte, ou avec du lait de chaux, l'eau se décompose ; de l'hydrogène phosphoré se dégage, et il se forme un hypophosphite de la base, lequel reste en dissolution dans la liqueur. Une réaction semblable a lieu lorsqu'on décompose par l'eau du phosphure de chaux ou de baryte.

L'acide hypophosphoreux libre se prépare facilement au moyen de l'hypophosphite de baryte ; il suffit de précipiter la baryte par de l'acide sulfurique versé goutte à goutte. On peut évaporer, ensuite, la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse sans qu'il y ait décomposition ; mais la dissolution ne cristallise dans aucun cas. Lorsqu'on chauffe davantage la liqueur sirupeuse, l'acide hypophosphoreux se décompose ; il se dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, et il reste comme résidu de l'acide phosphorique.

L'acide hypophosphoreux est très-avide d'oxygène ; il réduit un grand nombre d'oxydes métalliques ; il ramène à l'état de métal les oxydes de mercure et de cuivre. Il décompose l'acide sulfurique concentré sous l'influence d'une douce chaleur ; de l'acide sulfureux se dégage, et il se dépose du soufre.

L'acide hypophosphoreux forme, avec les bases, des sels définis dont plusieurs cristallisent très-bien. On les obtient facilement en décomposant l'hypophosphite de baryte par les sulfates solubles.

La composition de l'acide hypophosphoreux a été déduite de l'analyse des hypophosphites ; on a trouvé ainsi que cet acide est formé de

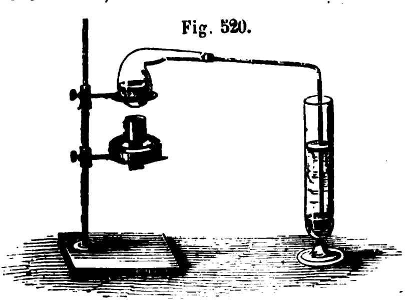
1 éq. phosphore............. ..	387,5	79,49
1 » oxygène....	100,0	20,51
	487,5	100,00.

Mais il est important de remarquer que tous les hypophosphites analysés jusqu'ici renferment de l'eau qu'on ne peut leur enlever sans les décomposer. Il est possible que les éléments de cette eau entrent dans la constitution de l'acide ; sa formule serait, dans ce cas, moins simple que celle que nous lui avons donnée.

Oxyde de phosphore.

§ 217. Lorsqu'on fait brûler, dans l'air ou dans l'oxygène, un morceau de phosphore placé dans une petite capsule, il reste toujours, après la combustion, un résidu rouge qui est un oxyde de phosphore, renfermant moins d'oxygène que l'acide hypophosphoreux. Mais ce produit n'est pas pur; il est toujours mêlé de beaucoup d'acide phosphorique.

On obtient l'oxyde de phosphore plus pur, en plaçant du phosphore dans une éprouvette à pied (fig. 250), remplie d'eau chaude pour maintenir le phosphore fondu, et faisant arriver au fond de l'éprouvette un courant de gaz oxygène. Le phosphore brûle alors sous l'eau avec flamme; il se produit de l'acide phosphorique qui se dissout, et de l'oxyde de phosphore qui nage dans la liqueur sous forme de flocons rouges. On recueille ces flocons sur un filtre; on les sèche rapidement avec du papier joseph, après les avoir bien lavés; puis on les traite par du sulfure de carbone, qui dissout le phosphore libre mêlé à l'oxyde.


Fig. 520.

L'oxyde de phosphore absorbe promptement l'oxygène de l'air et se change finalement en acide phosphorique. Chauffé à l'abri de l'air, il se décompose en phosphore et en acide phosphorique.

Lorsque le phosphore est mêlé mécaniquement avec une petite quantité d'oxyde de phosphore, il est beaucoup plus combustible que quand il est pur. On obtient souvent ces mélanges dans les laboratoires lorsque l'on fond des vieux résidus de phosphore conservés dans des flacons mal bouchés. Nous avons déjà dit que ce phosphore impur est plus combustible et qu'il doit être manié avec plus de précaution encore que le phosphore transparent.

Pour obtenir la composition de l'oxyde de phosphore, on en transforme un certain poids, par exemple 1 gramme, en acide phosphorique, au moyen de l'acide azotique. On ajoute ensuite à la liqueur un poids connu p d'oxyde de plomb, qui doit être plus que suffisant pour saturer l'acide phosphorique formé. On évapore à sec, et l'on calcine le résidu jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de

vapeurs rutilantes. Soit p' le poids de ce résidu, il est clair que $(p'-p)$ est le poids de l'acide phosphorique qui s'est formé. Comme la composition de l'acide phosphorique nous est connue, nous savons quel est le poids q de phosphore contenu dans $(p'-p)$ d'acide phosphorique, et nous conclurons de l'expérience que 1 gramme d'oxyde de phosphore renferme q de phosphore, et par suite $(1-q)$ d'oxygène. Les diverses analyses qui ont été faites ainsi de l'oxyde de phosphore ont donné des compositions assez différentes, et il reste encore de l'incertitude sur sa véritable formule.

Récapitulation des combinaisons du phosphore avec l'oxygène. Équivalent du phosphore.

§ 218. Les trois composés bien définis du phosphore avec l'oxygène présentent la composition suivante :

Acide hypophosphoreux...	Phosphore.....	79,49
	Oxygène.......	20,51
		100,00.
Acide phosphoreux.......	Phosphore......	56,36
	Oxygène.......	43,64
		100,00.
Acide phosphorique......	Phosphore......	43,67
	Oxygène.......	56,33
		100,00.

La composition de ces substances, rapportée à une même quantité 100 de phosphore, est

Acide hypophosphoreux...	Phosphore......	100,00
	Oxygène.......	25,80
		125,80.
Acide phosphoreux.......	Phosphore.....	100,00
	Oxygène.......	77,40
		177,40.
Acide phosphorique......	Phosphore......	100,00
	Oxygène.......	129,00
		229,00.

Les quantités d'oxygène qui, dans ces trois composés, sont combinées avec la même quantité de phosphore, sont entre elles comme

les nombres 1 : 3 : 5. Les formules les plus simples qu'on puisse leur donner sont donc

Acide hypophosphoreux....................	PhO
Acide phosphoreux........................	PhO^3
Acide phosphorique.......................	PhO^5

L'équivalent du phosphore se déduira alors de l'une quelconque de ces trois proportions

$$\left.\begin{array}{l} 20,51 : 79,49 :: 100 : x \\ 43,64 : 56,36 :: 300 : x \\ 56,33 : 43,67 :: 500 : x \end{array}\right\} \quad \text{d'où} \quad x = 387,5.$$

Les valeurs numériques des équivalents des trois composés seront donc

Acide hypophosphoreux............	$PhO = 487,5$
Acide phosphoreux................	$PhO^3 = 687,5$
Acide phosphorique...............	$PhO^5 = 887,5$.

Il faut comparer ces équivalents théoriques avec les équivalents que l'on déduit immédiatement de l'analyse des sels.

L'analyse de l'hypophosphite de plomb a montré que l'équivalent de l'acide hypophosphoreux était égal à 487,5; ainsi la formule PhO est bien celle qui convient à cet acide.

L'examen des phosphites a conduit à une conclusion semblable pour l'acide phosphoreux, et a confirmé la formule PhO^3.

Quant à l'acide phosphorique, nous verrons plus loin que cet acide forme plusieurs séries de sels avec la même base, et qu'il faut admettre qu'il donne trois classes de sels :

1° Des sels dans lesquels 1 éq. d'acide sature 3 éq. de base;
2° Des sels dans lesquels 1 éq. d'acide sature 2 éq. de base;
3° Des sels dans lesquels 1 éq. d'acide sature 1 éq. de base.

La valeur numérique que l'on déduit de l'analyse de ces divers sels, pour l'équivalent de l'acide phosphorique, en ayant égard aux modes divers de saturation que nous venons d'indiquer, est toujours le nombre 887,5. Ainsi on peut admettre que l'examen détaillé des phosphates justifie également la formule PhO^5 de l'acide phosphorique.

La densité de la vapeur de phosphore a été trouvée de 4,326, par l'expérience directe. Il est facile de calculer quel est le volume de phosphore gazeux qui représente son équivalent en volume. En effet, partons de la composition de l'acide phosphoreux que nous regardons comme formé de 1 équivalent de phosphore et de 3 équi-

valents d'oxygène. Les trois équivalents d'oxygène sont représentés par 3 volumes qui pèsent 3. (1,1056)=3,3168; si donc nous posons la proportion

$$300 : 387,5 :: 3,3168 : x,$$

nous trouvons, pour le poids de la vapeur de phosphore qui est combinée avec 3 volumes d'oxygène, $x=4,284$, qui diffère peu de la densité 4,326 que l'expérience a donnée pour la vapeur de phosphore. L'acide phosphoreux renferme donc 3 volumes d'oxygène et 1 volume de vapeur de phosphore, et l'équivalent du phosphore gazeux est représenté par 1 volume.

Dans la théorie atomique, on écrit les composés du phosphore avec l'oxygène de la manière suivante :

Acide hypophosphoreux..........	Ph^2O	ou	$\dot{P}h$
Acide phosphoreux..............	Ph^2O^3		$\dddot{P}h$
Acide phosphorique..	Ph^2O^5		$\ddot{\ddot{P}}h$

Deux atomes de phosphore correspondent donc à notre équivalent; par suite, le poids atomique du phosphore est égal à 193,75. On a adopté ce mode de composition parce qu'il donne aux combinaisons du phosphore avec l'oxygène et l'hydrogène des formules semblables à celles des combinaisons de l'azote avec ces mêmes corps.

Si l'on partait de l'hypothèse (§ 88) que tous les gaz simples renferment, à volume égal, le même nombre d'atomes, on arriverait à des formules atomiques différentes. En effet, la composition de l'acide phosphorique est différente de celle de l'acide azotique : dans l'acide azotique, 5 volumes d'oxygène sont combinés avec 2 volumes d'azote; tandis que, dans l'acide phosphorique, les 5 volumes d'oxygène sont combinés avec 1 volume seulement de vapeur de phosphore. Si donc on écrit la formule atomique de l'acide azotique Az^2O^5, il faudra, pour rester fidèle à l'hypothèse que nous venons de rappeler, écrire la formule de l'acide phosphorique PhO^5. Les formules des deux acides, et, par suite, celles des autres combinaisons de l'azote et du phosphore, ne seraient donc plus semblables.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 219. Le phosphore et l'hydrogène se combinent en trois proportions : 1° une combinaison gazeuse que nous appellerons *gaz hydrogène phosphoré;* 2° un composé liquide plus riche en phosphore;

3° un composé solide qui renferme la plus grande proportion de phosphore.

Le gaz hydrogène phosphoré s'obtient par plusieurs procédés.

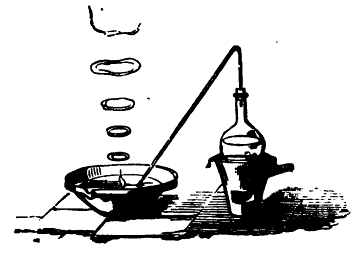


Fig. 251.

1° On remplit aux trois quarts un petit matras d'une dissolution concentrée de potasse caustique (fig. 251), on y ajoute quelques fragments de phosphore, et l'on chauffe. Il se dégage bientôt des petites bulles de gaz qui s'enflamment aussitôt qu'elles arrivent à l'air. On laisse perdre une petite quantité de gaz avant d'adapter le tube abducteur, afin de chasser l'air du ballon. Cette précaution est indispensable : si l'on bouchait immédiatement le ballon, le gaz inflammable, au contact de l'air du ballon, pourrait occasionner une explosion. On fait dégager le gaz sous l'eau; chaque bulle qui arrive dans l'air s'enflamme et produit une couronne de vapeurs blanches qui s'élargit à mesure qu'elle s'élève dans l'air; ces couronnes sont fort régulières quand l'air est tranquille. Si l'on fait dégager les bulles dans une cloche renfermant du gaz oxygène, la flamme est beaucoup plus vive; mais cette expérience demande à être faite avec précaution : le gaz phosphoré ne doit arriver que par petites bulles, autrement il pourrait y avoir explosion.

La théorie de cette réaction est la suivante : le phosphore seul ne décompose pas l'eau; mais, quand il se trouve en présence de la potasse, l'affinité de cette base pour l'acide hypophosphoreux, qui est un des produits de la réaction, détermine cette réaction de la même manière que, dans la préparation du gaz hydrogène, la présence de l'acide sulfurique détermine la décomposition de l'eau par le zinc, à la température ordinaire (§ 69). Une portion du phosphore se combine avec l'oxygène pour former l'acide hypophosphoreux qui, avec la potasse, produit de l'hypophosphite de potasse; l'hydrogène se combine avec une autre portion de phosphore et se dégage à l'état d'hydrogène phosphoré.

Le gaz que l'on obtient ainsi est souvent mélangé de gaz hydrogène libre. On le reconnaît en introduisant dans la cloche qui renferme le gaz une dissolution de sulfate de cuivre qui absorbe l'hydrogène phosphoré et laisse l'hydrogène libre. La présence de ce dernier gaz s'explique de la manière suivante : si l'on chauffe une

dissolution d'hypophosphite de potasse en présence d'un excès de potasse, il y a décomposition de l'eau; l'oxygène fait passer l'hypophosphite de potasse à l'état de phosphate, et l'hydrogène se dégage. On conçoit que cette réaction doive avoir lieu en même temps que la première, dans le procédé de préparation que nous venons de décrire.

On peut remplacer la dissolution de potasse par de la chaux hydratée. On fait une pâte avec de la chaux éteinte et de l'eau, et l'on en forme des petites boulettes dans chacune desquelles on renferme un fragment de phosphore. On place un certain nombre de ces boulettes dans un petit matras que l'on chauffe; le phosphore fond et produit une réaction semblable à celle que nous avons décrite.

Mais le meilleur procédé, celui qui donne le gaz le plus pur, consiste à décomposer le phosphure de chaux par l'eau. Ce phosphure se prépare en chauffant de la chaux dans un courant de vapeur de phosphore. On fait des boulettes avec de la chaux hydratée et on les calcine. On remplit avec ces boulettes un tube de verre peu fusible, fermé par un bout, et au fond duquel on a placé quelques fragments de phosphore; on chauffe le tube au rouge, puis on approche quelques charbons de l'extrémité qui renferme le phosphore. Le phosphore en vapeur traverse le tube et se combine avec la chaux.

Quand on veut obtenir une grande quantité de ce corps, on remplit de boulettes de chaux un grand creuset de terre (fig. 252) dont le fond est percé d'un trou dans lequel on engage le col d'un petit ballon renfermant du phosphore. Le creuset est placé sur la grille d'un fourneau, de telle sorte que le ballon renfermant le phosphore se trouve au-dessous de la grille. On chauffe le creuset au rouge vif, puis on approche quelques charbons du ballon de manière à distiller lentement le phosphore. Les vapeurs de phosphore passent dans le creuset et se combinent avec la chaux.

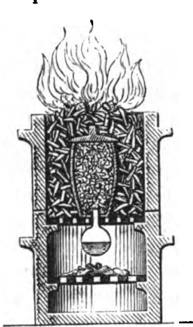
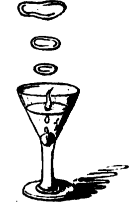


Fig. 252.

Il suffit de jeter dans l'eau le phosphure de chaux (fig. 253) pour que la réaction commence immédiatement; de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable se dégage.

§ 220. Le gaz hydrogène phosphoré est un gaz incolore, d'une odeur extrêmement fétide et caractéristique; sa densité est 1,185: l'eau en dissout une très-petite quantité. Si l'on conserve ce gaz

pendant quelque temps sur le mercure, il subit une altération remarquable. Il se dépose sur les parois de la cloche un faible dépôt brun, et le gaz a perdu la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air. Le volume du gaz a changé à peine, et, si l'on en fait l'analyse, on lui trouve à très-peu près la même composition.


Fig. 253.

On obtient immédiatement ce gaz, non spontanément inflammable, en décomposant le phosphure de chaux non par l'eau, mais par l'acide chlorhydrique. On l'obtient également en chauffant les acides phosphoreux et hypophosphoreux. Ces acides sont hydratés; sous l'influence de la chaleur, l'acide et l'eau se décomposent à la fois, une partie de l'acide abandonne son phosphore, qui se combine avec l'hydrogène pour former de l'hydrogène phosphoré, tandis que son oxygène se combine avec une autre portion de l'acide et la change en acide phosphorique.

Cette différence*, dans la manière de se comporter, du gaz hydrogène phosphoré, préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes, tient à la présence, dans le gaz spontanément inflammable, d'une petite quantité d'un autre hydrogène phosphoré, plus riche en phosphore, qui peut être liquéfié à une basse température, et qui s'enflamme aussitôt qu'il arrive au contact de l'air. Pour séparer ce liquide, il suffit de faire passer le gaz hydrogène phosphoré, spontanément inflammable, à travers un tube en U refroidi dans un mélange réfrigérant; il se condense à la fois, dans ce tube, de l'eau qui se solidifie, et un liquide incolore que l'on peut séparer en le faisant couler dans la partie du tube où il ne s'est pas congelé d'eau et fermant ensuite ce tube à la lampe. Le gaz qui sort du tube en U a perdu la propriété de s'enflammer à l'air.

Le phosphure d'hydrogène liquide est très-peu stable; il ne se conserve que dans l'obscurité et se décompose très-promptement, à la lumière, en gaz hydrogène phosphoré, et en un corps solide, jaune orangé, qui est un troisième phosphure d'hydrogène renfermant encore plus de phosphore que le phosphure liquide. C'est ce même corps qui se dépose sur les parois des cloches dans lesquelles on conserve du gaz hydrogène spontanément inflammable, lequel perd par là cette propriété.

Le phosphure d'hydrogène liquide se décompose beaucoup plus

* C'est M. Paul Thénard qui a, le premier, isolé le phosphure d'hydrogène liquide, dont les vapeurs rendent le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable; il a expliqué ainsi les anomalies que l'on avait reconnues dans les propriétés de ce gaz.

facilement au contact de certains acides, tels que l'acide chlorhydrique, etc.; c'est pour cela qu'on obtient toujours du gaz non spontanément inflammable, quand on décompose le phosphure de chaux par l'acide chlorhydrique.

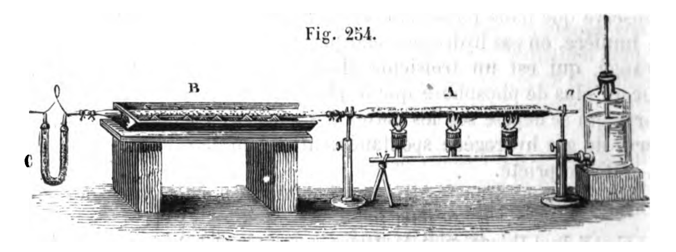
Le gaz hydrogène phosphoré pur, bien dépouillé de phosphure liquide, n'est pas spontanément inflammable à la température ordinaire; mais il suffit d'une faible élévation de température pour rendre sa combustion facile; ainsi, chauffé à 100°, il s'enflamme à l'air.

Beaucoup de corps font perdre très-promptement au gaz hydrogène phosphoré sa propriété d'être spontanément inflammable; ce sont ceux qui décomposent facilement le phosphure liquide. D'autres corps, principalement des corps oxydants, tels que le deutoxyde d'azote, etc., rendent, au contraire, à ce gaz son inflammabilité spontanée, en décomposant une petite quantité du gaz hydrogène phosphoré, lui enlevant une portion de son hydrogène, et le faisant passer ainsi à l'état d'hydrure de phosphore liquide qui reste en vapeur dans le gaz non décomposé.

Une expérience très-simple montre que c'est la présence du phosphure liquide en vapeur dans le gaz hydrogène phosphoré qui donne à ce dernier gaz la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air, à la température ordinaire. On peut, en effet, communiquer cette propriété à tous les gaz combustibles en leur ajoutant une très-petite quantité de vapeur de phosphure liquide. Ainsi, si l'on introduit dans une cloche pleine de gaz hydrogène une goutte de phosphure d'hydrogène liquide, on obtient un mélange gazeux qui s'enflamme immédiatement au contact de l'air. Ce sont les vapeurs de phosphure liquide qui prennent feu et qui communiquent l'inflammation au gaz hydrogène.

§ 221. On analyse le gaz hydrogène phosphoré en faisant passer

Fig. 254.



ce gaz à travers un premier tube A (fig. 254), rempli de cuivre chauffé au rouge; le gaz est décomposé, le cuivre s'empare du phos-

phore, et l'hydrogène devient libre. Ce dernier gaz traverse alors un second tube B chauffé au rouge, et rempli d'oxyde de cuivre dans lequel il se brûle. Il se forme de l'eau qui se condense dans un tube C rempli de ponce sulfurique. Le premier tube A a été pesé avant l'expérience; on le pèse après; l'augmentation de poids donne la quantité de phosphore. Pour que le tube A ne soit pas altéré pendant l'expérience, on le chauffe avec des lampes à alcool, disposées comme le montre la figure. Il est nécessaire également de remplir les tubes de gaz azote avant de commencer l'expérience, et de les balayer de nouveau avec ce gaz à la fin. Cette opération s'exécute facilement avec un gazomètre rempli de gaz azote que l'on peut mettre en communication avec l'extrémité *a* du tube A. On a trouvé ainsi que 100 parties en poids de gaz hydrogène phosphoré renferment :

Hydrogène..............................	8,82
Phosphore..............................	91,18
	100,00.

Cette composition correspond à la suivante en volumes :

1 $\frac{1}{2}$ vol. hydrogène......................	0,1032
$\frac{1}{4}$ vol. vapeur de phosphore...............	1,0710
	1,1742;

en effet, la densité du gaz hydrogène phosphoré a été trouvée par l'expérience de 1,185.

Nous avons vu plus haut que 1 volume de gaz ammoniac renferme également 1 $\frac{1}{2}$ volume de gaz hydrogène, mais qu'il contient $\frac{1}{2}$ volume de gaz azote, tandis que l'hydrogène phosphoré renferme seulement $\frac{1}{4}$ volume de vapeur de phosphore. Nous avons dit que les composés de l'azote et du phosphore se correspondaient complétement; il se présente donc ici, entre l'ammoniaque et l'hydrogène phosphoré, une anomalie toute semblable à celle que nous avons déjà rencontrée, entre le gaz acide sulfhydrique et la vapeur d'eau (§ 152). On fait disparaître cette anomalie, en supposant que la vapeur de phosphore est formée par un groupe de deux molécules chimiques.

Nous avons adopté le nombre 387,5 pour l'équivalent du phosphore; calculons donc la composition du gaz hydrogène phosphoré par rapport au poids 387,5 de phosphore. Nous poserons la proportion

$$91{,}18 : 8{,}82 :: 387{,}5 : x,$$

d'où

$$x = 37{,}50.$$

Or 37,50 d'hydrogène représentent 3 équivalents d'hydrogène. Le gaz hydrogène phosphoré renferme donc :

1 éq. phosphore........................	387,50
3 » hydrogène..........................	37,50
1 » hydrogène phosphoré..............	425,00.

La composition du phosphure d'hydrogène liquide a été déterminée d'après la quantité de phosphure solide et de gaz hydrogène phosphoré qu'il donne en se décomposant. Cette composition est représentée en équivalents par PhH^2.

Enfin, on détermine la composition du phosphure solide en cherchant le volume de gaz hydrogène que donne un poids connu de ce phosphure, lorsqu'on le décompose par du cuivre métallique dans un tube chauffé au rouge. La formule du phosphure solide en équivalents est Ph^2H.

COMBINAISON DU PHOSPHORE AVEC L'AZOTE.

Phosphure d'azote, Az^2Ph.

§ 222. Si l'on fait passer du gaz ammoniac sec à travers du chlorure liquide de phosphore $PhCl^3$, le gaz est absorbé en grande quantité et l'on obtient un corps cristallisé blanc qui a pour formule :

$$PhCl^3.4AzH^3.$$

Ce corps, au contact de l'eau, se change en phosphite d'ammoniaque et en chlorhydrate d'ammoniaque, d'après la réaction suivante :

$$PhCl^3.4AzH^3 + 4HO = 3\,(AzH^3.HCl) + (AzH^3.HO)\,PhO^3.$$

Si l'on chauffe ce produit dans une petite cornue, différents gaz se dégagent, et il se sublime une grande quantité de sel ammoniac. On chauffe jusqu'à ce que le dégagement s'arrête, et l'on obtient, au fond de la cornue, un résidu blanc qui est du phosphure d'azote.

Le phosphure d'azote supporte la chaleur rouge sans se décomposer et sans se volatiliser ni se fondre; il est insoluble dans l'eau et dans presque tous les acides. Son analyse se fait facilement en chauffant un poids connu de ce corps, mélangé avec de l'oxyde de cuivre, dans l'appareil qui nous a servi pour doser l'azote renfermé dans l'azotate de plomb (§ 108). On trouve ainsi qu'il est formé de

1 éq. phosphore..............	387,5	52,54
2 » azote....................	350,0	47,46
	737,5	100,00.

Sa formule est donc Az^2Ph.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SOUFRE.

§ 223. Le soufre et le phosphore se combinent en plusieurs proportions. Lorsqu'on met en contact un morceau de soufre et un morceau de phosphore, et qu'on chauffe légèrement pour déterminer leur fusion, la combinaison a lieu avec dégagement de chaleur, et quelquefois il survient une explosion; cette expérience est dangereuse et ne doit être faite qu'avec de grandes précautions. Pour la faire sans danger, on place du phosphore sous l'eau, dans un ballon de verre, on chauffe jusqu'à ce qu'il soit fondu; puis on introduit successivement le soufre par petits fragments. On peut ainsi combiner au phosphore une proportion considérable de soufre sans que la matière perde son état liquide; mais, si on la laisse refroidir, une partie considérable du soufre se sépare par cristallisation. Si, au contraire, on ajoute peu de soufre, et que le phosphore soit en excès, c'est le phosphore qui cristallise pendant le refroidissement de la liqueur.

En combinant 1 équivalent de phosphore avec 1 équivalent de soufre, c'est-à-dire 1 partie en poids de phosphore et 2 parties de soufre, on obtient un produit qui est encore liquide à + 5°, mais qui se solidifie au-dessous, sans présenter de cristallisation régulière.

Le phosphore forme avec le soufre un grand nombre de combinaisons définies qui correspondent en général à celles qu'il donne avec l'oxygène; mais, comme ces combinaisons sont souvent plus combustibles que le phosphore isolé, il faut les manier avec beaucoup de précautions.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE.

§ 224. Le chlore et le phosphore se combinent en deux proportions. Ces combinaisons ont pour formules $PhCl^3$ et $PhCl^5$ et correspondent aux acides phosphoreux, PhO^3, et phosphorique, PhO^5.

L'appareil que l'on emploie pour leur préparation est semblable à celui que nous avons décrit (§ 187) pour préparer les chlorures de soufre. Le phosphore est placé dans la cornue tubulée D (fig. 255). La combinaison du phosphore avec le chlore s'opère avec une grande élévation de température et souvent avec flamme. Un fragment de phosphore placé dans une petite capsule, et auquel on a mis le feu, continue à brûler avec une flamme verdâtre lorsqu'on le plonge dans un flacon rempli de chlore.

La haute température qui se développe pendant la combinaison

détermine souvent la rupture de la cornue tubulée; on l'évite en plaçant au fond de cette cornue une couche de sable sur laquelle on

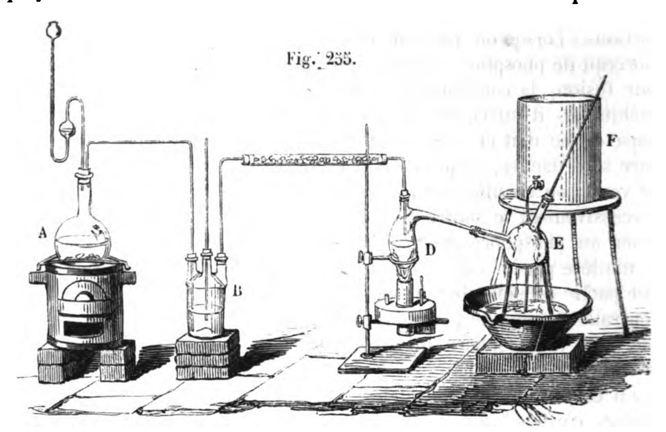


Fig. 255.

place le phosphore. Pour éviter la formation du perchlorure, il est nécessaire de chauffer la cornue jusque près de l'ébullition du phosphore. Le chlore se trouve alors constamment dans une atmosphère de phosphore en excès, et le chlorure phosphoreux distille à mesure qu'il se produit. On arrête l'opération avant que tout le phosphore ait disparu. Le liquide distillé renferme en dissolution du phosphore que l'on sépare par une nouvelle distillation.

Le chlorure phosphoreux est un liquide incolore, très-limpide, ayant une densité de 1,45 ; il bout à 78°. La densité de sa vapeur est 4,742.

Au contact de l'eau, le chlorure phosphoreux produit de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux ; nous avons vu comment on utilise cette propriété pour en faire l'analyse; nous avons trouvé ainsi (§ 215) que le chlorure phosphoreux est composé de

1 éq. phosphore..............	387,5	22,56
3 » chlore..................	1329,6	77,44
	1717,1	100,00

1 volume de chlorure phosphoreux se compose de

$\frac{1}{4}$ vol. vapeur de phosphore....... $\frac{4,326}{4}$ =	1,0710
$\frac{1}{2}$ » chlore........................	3,6600
	4,7310.

La densité théorique de sa vapeur est donc 4,731, qui est identique avec celle que l'expérience directe a donnée.

§ 225. Le chlorure phosphoreux, soumis à l'action du chlore, en absorbe une grande quantité et finit par se transformer en une matière blanche cristalline qui est le chlorure phosphorique ou perchlorure de phosphore. Cette matière bout vers 148°, son point de fusion se trouve à peu près à la même température; de sorte que le chlorure phosphorique, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, passe immédiatement de l'état solide à l'état gazeux.

Au contact de l'eau, le chlorure phosphorique se change en acide chlorhydrique et en acide phosphorique, d'après la relation :

$$PhCl^5 + 5HO = PhO^5 + 5HCl.$$

L'analyse de ce composé peut se faire de la même manière que celle du chlorure phosphoreux; mais on peut aussi déduire sa composition de celle de l'acide phosphorique, que nous avons déterminée directement; il suffit de remplacer les 5 équivalents d'oxygène de l'acide phosphorique par 5 équivalents de chlore. On aura ainsi

1 éq. phosphore.............	387,5	14,88
5 » chlore.................	2216,0	85,12
	2603,5	100,00.

La densité de la vapeur du perchlorure de phosphore a été trouvée de 3,66.

2 volumes de vapeur de perchlorure de phosphore sont donc composés de

$\frac{1}{4}$ vol. vapeur de phosphore............	1,071
2 $\frac{1}{2}$ » chlore....................	6,100
	7,171.

On peut le considérer comme formé par la combinaison de

1 vol. chlorure phosphoreux..............	4,731
1 » chlore..........................	2,440
	7,171

dont la moitié égale 3,59, sans condensation.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'IODE.

§ 226. L'iode et le phosphore, chauffés ensemble, se combinent avec dégagement de chaleur. Traitées par l'eau, ces combinaisons se

détruisent en produisant de l'acide iodhydrique, des acides phosphoreux et phosphorique. Nous avons utilisé cette réaction pour préparer le gaz acide iodhydrique (§ 199).

On obtient des composés définis et très-bien cristallisés en faisant dissoudre l'iode et le phosphore dans du sulfure de carbone, et refroidissant le mélange dans de la glace. On a isolé ainsi un iodure de phosphore $PhIo^2$ cristallisé en longs prismes aplatis d'un rouge doré, et un iodure $PhIo^3$ en cristaux d'un rouge plus foncé.

Chloroxyde de phosphore.

§ 226 *bis.* Lorsqu'on abandonne du perchlorure de phosphore dans un ballon à long col, où l'on introduit en même temps un tube rempli d'eau, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme un liquide plus dense que l'eau, qui a pour formule $PhCl^3O^2$. On le purifie par la distillation, en rejetant les premiers produits qui renferment de l'acide chlorhydrique. Le chloroxyde de phosphore bout à 110°; sa densité est 1,7; il se décompose au contact de l'eau et donne des acides chlorhydrique et phosphorique.

Chlorosulfure de phosphore.

§ 226 *ter.* Ce composé correspond au chloroxyde, car sa formule est $PhCl^3S^2$. Pour l'obtenir, on chauffe doucement le chlorure de soufre S^2Cl dans une cornue tubulée, par laquelle on fait passer un courant lent de gaz acide carbonique. On y introduit, successivement, de petits fragments de phosphore, qui déterminent une telle élévation de température, qu'une portion du liquide distille. On cesse d'ajouter le phosphore lorsqu'il s'est formé un dépôt abondant de soufre. On fait alors bouillir le liquide de la cornue, et l'on continue la distillation jusqu'à ce qu'il prenne l'apparence du soufre fondu. Le liquide condensé dans le récipient se compose de chlorure phosphoreux et de chlorosulfure de phosphore. On soumet ce mélange à une nouvelle distillation; le chlorure phosphoreux distille le premier. Lorsque le liquide bouillant marque une température de 126°, le chlorosulfure $PhCl^3S^2$ distille seul.

ARSENIC.

Équivalent = 937,5.

§ 227. L'arsenic ressemble complétement aux métaux par ses propriétés physiques; mais ses combinaisons présentent une telle analogie avec les combinaisons correspondantes du phosphore, qu'il est convenable de ne pas séparer l'étude de ces deux corps.

L'arsenic est d'un gris de fer, très-cassant; il possède l'éclat métallique; sa densité est 5,8 environ. Chauffé jusqu'au rouge sombre, l'arsenic se sublime immédiatement sans fondre, de sorte qu'il paraît, au premier abord, ne pouvoir prendre que l'état solide et l'état gazeux. Cela tient seulement à ce que la température de la fusion de l'arsenic est très-rapprochée de celle à laquelle il bout sous la pression de l'atmosphère. Les corps volatils émettent des vapeurs bien au-dessous de leur température d'ébullition; cette propriété appartient aussi bien aux corps solides qu'aux corps liquides. L'arsenic donnera donc des vapeurs abondantes à une température un peu inférieure à son point d'ébullition, et pourra se sublimer entièrement sans atteindre la température de fusion.

Mais on peut augmenter à volonté la distance entre le point de fusion d'un corps et son point d'ébullition. En effet, *le point d'ébullition d'un corps est la température à laquelle la tension de sa vapeur fait équillibre à la pression qui s'exerce sur lui;* en augmentant cette pression, on fait donc nécessairement monter le point d'ébullition, tandis qu'on n'influe que très-faiblement sur le point de fusion. On obtient en effet l'arsenic fondu si, au lieu de le chauffer dans un tube ouvert, on le chauffe dans un tube de verre épais fermé hermétiquement à la lampe; la pression plus élevée qui existe alors dans le tube s'oppose à l'ébullition de l'arsenic, et ce corps peut fondre longtemps avant de bouillir.

Réciproquement, il est évident qu'un corps solide volatil peut toujours être mis sous une pression assez faible pour qu'il entre en ébullition à une température plus basse que celle à laquelle il fond. Ainsi la glace, à la température de — 1°, possède une force élastique de vapeur représentée par $4^{mm},27$; en d'autres termes, elle bout à la température de — 1° sous la pression de $4^{mm},27$. La glace pourra donc se volatiliser entièrement *par ébullition* sous cette faible pression, sans qu'elle atteigne la température de sa fusion, qui est 0°.

La vapeur d'arsenic est incolore, elle a une odeur d'ail très-caractéristique : pour dévélopper cette odeur, il suffit de projeter une pincée de poudre d'arsenic sur un charbon incandescent. La densité de

cette vapeur est 10,37. La vapeur d'arsenic se dépose toujours sous forme de cristaux, et il est facile d'obtenir l'arsenic cristallisé par voie de sublimation. A cet effet, on met une certaine quantité d'arsenic dans une cornue en grès, de manière à ne remplir que le tiers de la panse environ; on place cette cornue sur un fourneau, et l'on n'entoure de charbons que la partie inférieure. Afin que l'air extérieur ne pénètre pas trop facilement dans la cornue, on rétrécit l'ouverture en y adaptant un bouchon percé d'un petit trou; l'arsenic sublimé vient se condenser dans la partie supérieure de la cornue et dans le col. Lorsque l'opération est terminée, on laisse refroidir complétement la cornue, on la casse, et l'on en trouve le dôme rempli de cristaux très-brillants. Ces cristaux sont des rhomboèdres de l'angle de 85° 4'; mais, comme ils sont ordinairement groupés, il est souvent difficile de reconnaître leur forme.

L'arsenic s'oxyde à l'air, même à la température ordinaire; sa surface se ternit et se couvre d'une poussière noirâtre. On lui rend facilement son éclat métallique en le laissant pendant quelques heures dans une dissolution de chlore.

L'arsenic est combustible, il brûle avec une flamme livide; le produit de la combustion est de l'*acide arsénieux*. C'est cet acide arsénieux que l'on appelle communément *arsenic;* il est obtenu dans les arts métallurgiques par le grillage des arséniures métalliques. L'acide arsénieux est facilement décomposé par le charbon, qui lui enlève son oxygène et le ramène à l'état d'arsenic métallique.

Dans les arts, on prépare l'arsenic métallique en décomposant par la chaleur un composé d'arsenic, de soufre et de fer que l'on trouve dans la nature, et qui est appelé *mispickel* par les minéralogistes. On met cette matière dans des tuyaux de terre cuite de 1 mètre environ de longueur et de 3 décimètres de diamètre; on y ajoute quelques fragments de tôle ou de fonte de fer qui ont pour but de retenir plus complétement le soufre, et l'on recouvre ce premier tuyau d'un second plus court et plus large qui sert de récipient. Un certain nombre de ces tuyaux sont placés dans un même fourneau et chauffés jusqu'à une bonne chaleur rouge. L'arséniosulfure de fer se change en sulfure de fer, et l'arsenic se sublime dans le récipient. On le purifie en le distillant une seconde fois avec un peu de charbon.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE.

§ 228. On connaît deux combinaisons de l'arsenic avec l'oxygène : l'une d'elles correspond à l'acide phosphoreux, l'autre à l'acide phosphorique.

Acide arsénieux, AsO^3.

§ 229. Lorsque l'arsenic est chauffé dans un courant d'air atmosphérique ou d'oxygène, il se transforme en une matière blanche qui se sublime; c'est l'acide arsénieux. Cette matière se trouve dans le commerce: on l'emploie en grande quantité dans la peinture, principalement à l'état d'arsénite de cuivre qui fournit une belle couleur verte.

On prépare l'acide arsénieux par le *grillage** de certains arséniosulfures métalliques, tels que les arséniosulfures de fer, de nickel et de cobalt. Le plus souvent le but principal du traitement est l'extraction du métal qui est combiné avec l'arsenic; c'est ce qui arrive toujours lorsqu'on traite les arséniosulfures de cobalt et de nickel. Le minerai est placé ordinairement sur la sole d'un fourneau à réverbère, traversé par le courant d'air chaud qui a passé par la grille; le soufre se change en acide sulfureux, l'arsenic en acide arsénieux. L'acide sulfureux se dégage par la cheminée, tandis que l'acide arsénieux se condense dans des conduits que l'on a soin d'interposer entre le fourneau et la cheminée. Pour obtenir l'acide arsénieux pur, il suffit de soumettre l'acide brut obtenu dans cette opération à une nouvelle sublimation dans des tubes en tôle.

L'acide arsénieux, fraîchement préparé, se présente sous la forme de masses vitreuses parfaitement incolores; mais les fragments, abandonnés à eux-mêmes pendant quelque temps, deviennent opaques et prennent l'apparence de la porcelaine. Ce changement ne s'opère que successivement de la surface au centre des fragments, et, lorsqu'on casse des morceaux qui présentent, à l'extérieur, l'aspect de la porcelaine, on trouve souvent qu'ils sont encore vitreux à l'intérieur.

L'acide vitreux et l'acide porcelanique sont deux états isomériques de la même matière; on ne constate aucun changement de poids pendant cette transformation; mais l'acide arsénieux, dans ces deux modifications, présente des propriétés notablement différentes.

L'acide vitreux est trois fois plus soluble dans l'eau que l'acide opaque, et il se dissout plus rapidement.

L'acide opaque se transforme en acide vitreux par une ébullition prolongée avec l'eau. 1 litre d'eau bouillante dissout environ 110 grammes d'acide arsénieux vitreux.

Sous l'influence de l'eau et d'une basse température, l'acide vi-

* On appelle *griller une substance*, la chauffer au contact de l'air de manière à la combiner avec l'oxygène.

treux se transforme en acide opaque; ainsi une dissolution d'acide arsénieux faite avec de l'acide vitreux finit, au bout d'un certain temps, par s'abaisser au point de saturation qui appartient à l'acide opaque.

La division mécanique transforme l'acide vitreux en acide opaque; de sorte que, si l'on réduit en poudre très-fine l'acide vitreux, on ne lui trouve plus que la solubilité de l'acide opaque.

La dissolution d'acide arsénieux rougit la teinture de tournesol, mais seulement à la manière des acides faibles.

L'acide arsénieux se dissout plus facilement, et en plus grande quantité, dans l'acide chlorhydrique étendu que dans l'eau pure.

L'acide arsénieux n'a pas d'odeur sensible à la température ordinaire; un fragment, jeté sur une brique chauffée, se volatilise en fumée blanche, en répandant une odeur peu prononcée; mais, si on place ce fragment sur un charbon incandescent, on sent immédiatement une odeur d'aïl très-forte. Cette odeur est produite par la vapeur d'arsenic métallique, le charbon ayant décomposé une portion de l'acide arsénieux.

On peut obtenir la composition de l'acide arsénieux en déterminant l'augmentation de poids subie par un poids connu d'arsenic que l'on transforme en acide arsénieux, en le chauffant dans un courant de gaz oxygène; mais il vaut mieux déduire cette composition de l'analyse du protochlorure d'arsenic, comme nous avons déduit la composition de l'acide phosphoreux de l'analyse du protochlorure de phosphore (§ 215). Le chlorure d'arsenic se décompose, en effet, au contact de l'eau en acide arsénieux et en acide chlorhydrique. On trouve ainsi que l'acide arsénieux est formé de

Arsenic......................	937,50	75,75
Oxygène......................	300,00	24,25
	1237,50	100,00.

Acide arsénique, AsO^5.

§ 230. On obtient l'acide arsénique en faisant bouillir l'acide arsénieux avec de l'eau régale en excès; on évapore ensuite, à sec, pour chasser les acides chlorhydrique et azotique. Le résidu desséché est formé d'acide arsénique anhydre; il ne se dissout que lentement dans l'eau, bien que l'acide hydraté s'y dissolve en grande quantité. La dissolution, soumise à une évaporation lente, laisse déposer de gros cristaux qui sont de l'acide arsénique trihydraté. Ces cristaux se dissolvent facilement dans l'eau, et ils sont déliquescents à l'air.

L'acide arsénique, chauffé au rouge sombre, se décompose en acide arsénieux qui se sublime, et en oxygène qui se dégage.

La composition de l'acide arsénique se détermine facilement en cherchant le poids d'acide arsénique que donne 1 gramme d'acide arsénieux.

A cet effet, on chauffe 1 gramme d'acide arsénieux avec de l'acide azotique concentré; on évapore presque à sec, puis on ajoute 10 grammes d'oxyde de plomb; on dessèche complétement, et l'on calcine le résidu. Ce résidu se compose des 10 grammes d'oxyde de plomb, augmentés du poids p d'acide arsénique produit par 1 gramme d'acide arsénieux. 1 gramme d'acide arsénieux absorde donc $(p-1)$ gramme d'oxygène pour se changer en acide arsénique. On trouve ainsi que l'acide arsénique est formé de

1 éq. arsenic	937,50	65,22
5 » oxygène	500,00	34,78
1 » acide arsénique	1437,50	100,00.

Lorsqu'on expose à l'air humide de l'arsenic réduit en poudre fine, il se change en une matière noire qui est considérée par quelques chimistes comme un oxyde particulier renfermant moins d'oxygène que l'acide arsénieux. Cette matière, chauffée dans un tube fermé, se change en arsenic et en acide arsénieux.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 231. On connaît deux combinaisons de l'arsenic avec l'hydrogène; la première est gazeuse, et porte le nom de *gaz hydrogène arsénié;* la seconde est solide.

On prépare le gaz hydrogène arsénié en traitant de l'arséniure d'étain par l'acide chlorhydrique concentré. Cet arséniure s'obtient en fondant dans un creuset 3 parties d'étain avec 1 partie d'arsenic. On place l'arséniure pulvérisé dans un petit matras, et l'on verse l'acide chlorhydrique par un tube en S; le dégagement commence à froid, on l'active avec quelques charbons. Il se produit du chlorure d'étain qui reste dans le matras, et du gaz hydrogène arsénié qui se dégage. Le gaz que l'on obtient ainsi est toujours mélangé de gaz hydrogène libre. Cela tient à ce que tout l'étain n'est pas en combinaison avec l'arsenic, et que le métal libre dégage de l'hydrogène avec l'acide chlorhydrique. On constate facilement la présence du gaz hydrogène, en introduisant dans la cloche une dissolution de sulfate de cuivre qui absorbe l'hydrogène arsénié.

L'hydrogène arsénié forme un gaz incolore, d'une odeur nauséabonde particulière. Sa densité est 2,69. Il se liquéfie vers — 30° sous la pression ordinaire. Mis en présence d'un corps en combustion, il s'enflamme à l'air et brûle avec une flamme livide, en formant de l'eau et de l'acide arsénieux; mais il se dépose constamment, sur les parois de la cloche, une poudre brune due à une combustion incomplète; c'est l'arséniure d'hydrogène solide.

La chaleur décompose l'hydrogène arsénié; si l'on fait passer ce gaz à travers un tube chauffé au rouge, l'hydrogène devient libre, et il se dépose en avant de la partie chauffée du tube un anneau miroitant d'arsenic. Ce caractère permet de constater des quantités très-petites de gaz hydrogène arsénié mêlé à l'hydrogène.

Le chlore décompose instantanément le gaz hydrogène arsénié; chaque bulle de ce gaz qui pénètre dans une éprouvette remplie de chlore s'enflamme; il se produit de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'arsenic.

L'hydrogène arsénié est très-vénéneux; il faut prendre les plus grandes précautions pour ne pas le respirer, même en très-petite quantité.

La composition du gaz hydrogène arsénié se détermine exactement de la même manière que celle du gaz hydrogène phosphoré (§ 221).

On trouve que 1 volume de ce gaz renferme

$1\frac{1}{2}$ vol.	hydrogène	0,1032
$\frac{1}{4}$ »	vapeur d'arsenic	2,5910
		2,6942.

La composition de ce gaz en équivalent est AsH^3.

L'eau dissout une petite quantité d'hydrogène arsénié. Un flacon plein de ce gaz, abandonné sur la cuve à eau pendant plusieurs semaines, se décompose complétement, et il se forme sur ses parois un dépôt brun d'arséniure d'hydrogène solide. On ne connaît pas la composition de ce dernier corps.

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE CHLORE.

§ 232. On ne connaît qu'une seule combinaison de l'arsenic avec le chlore. On l'obtient en faisant passer du chlore sur de l'arsenic métallique; on peut employer à cet effet l'appareil qui sert à préparer les chlorures de soufre ou de phosphore, et qui est représenté par la figure 234. L'arsenic est placé dans la cornue tubulée D, que

l'on chauffe légèrement pour distiller le chlorure d'arsenic à mesure qu'il se produit.

L'affinité de l'arsenic pour le chlore est très-considérable. L'arsenic en poudre, projeté dans un flacon rempli de gaz chlore, s'enflamme en produisant d'épaisses vapeurs blanches de chlorure d'arsenic.

On obtient également le chlorure d'arsenic en distillant dans une cornue un mélange de 1 partie d'arsenic métallique et de 6 parties de bichlorure de mercure. Le chlorure d'arsenic, préparé par l'action du chlore gazeux sur l'arsenic, est coloré en jaune par du chlore dissous; pour le purifier, il suffit de l'agiter avec une petite quantité d'arsenic en poudre fine, puis de le distiller de nouveau.

Le chlorure d'arsenic est un liquide incolore, qui bout à 132°. La densité de sa vapeur a été trouvée de 6,3. Au contact de l'eau, il se décompose immédiatement en acides arsénieux et chlorhydrique

$$AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl.$$

Il correspond par conséquent à l'acide arsénieux, et sa composition est la suivante :

1 éq. arsenic..................	937,5	41,35
3 » chlore....................	1329,6	58,65
1 » chlorure d'arsenic.........	2267,1	100,00.

1 volume de vapeur de chlorure d'arsenic renferme :

$\frac{1}{4}$ vol. vapeur d'arsenic..................	2,591
$1\frac{1}{2}$ » chlore............................	3,660
	6,251.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE.

§ 233. L'arsenic et le soufre forment un grand nombre de combinaisons; nous ne citerons que les trois plus importantes.

On trouve dans la nature un sulfure cristallisé qui a pour formule AsS^2, et qui ne correspond à aucune combinaison connue de l'arsenic avec l'oxygène. Les minéralogistes lui ont donné le nom de *réalgar*. On peut l'obtenir artificiellement en fondant ensemble un mélange à proportions convenables d'arsenic et de soufre.

Le réalgar est une matière vitreuse d'une belle couleur rouge orangé; on l'emploie dans la peinture. Il fond et se sublime sans altération.

La seconde combinaison AsS^3 correspond à l'acide arsénieux; on

la rencontre aussi dans la nature à l'état cristallisé; on lui donne le nom d'*orpiment*. L'orpiment, ou *acide sulfarsénieux*, peut être préparé en fondant ensemble des proportions convenables d'arsenic et de soufre. On l'obtient également en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique à travers une dissolution d'acide arsénieux: l'acide sulfarsénieux se précipite alors sous la forme d'une matière floconneuse d'un jaune clair.

Enfin, la troisième combinaison correspond à l'acide arsénique; elle a pour formule AsS^5; on lui a donné le nom d'acide *sulfarsénique*. On l'obtient en versant une dissolution d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide arsénique; le précipité ne se forme pas immédiatement; souvent même il ne se dépose qu'après plusieurs jours.

On prépare plus commodément l'acide sulfarsénique en faisant passer un courant de gaz acide sulfhydrique jusqu'à saturation dans une dissolution d'arséniate de potasse, $2KO.AsO^5$. Ce sel se change ainsi en un sulfosel $2KS.AsS^5$, dans lequel le monosulfure de potassium joue le rôle de base, et l'acide sulfarsénique le rôle d'acide. Le sulfarséniate de sulfure de potassium reste en dissolution dans la liqueur. On le décompose par l'acide chlorhydrique; il se dégage de l'acide sulfhydrique, et l'acide sulfarsénique se précipite sous la forme d'une poudre jaune.

La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$2KS.AsS^5 + 2HCl = 2KCl + 2HS + AsS^5$$

DES EMPOISONNEMENTS PAR L'ACIDE ARSÉNIEUX.

§ 234. L'empoisonnement par l'acide arsénieux est presque toujours mortel lorsque le poison a eu le temps d'agir et de passer dans la circulation. On peut, au contraire, le combattre avec efficacité lorsqu'il est récent. Avant tout, il convient de faire vomir le malade, afin de lui faire rejeter la plus grande partie de la matière vénéneuse qui reste encore dans l'estomac. On lui fait avaler ensuite de l'hydrate de peroxyde de fer, ou mieux de la magnésie caustique, en suspension dans l'eau. Ces oxydes, se combinant avec l'acide arsénieux, forment des arsénites insolubles, et paralysent les effets du poison.

L'hydrate de peroxyde de fer doit être préparé en versant du carbonate de soude dans une dissolution chaude d'un sel de peroxyde de fer, et lavant bien le précipité.

La magnésie caustique s'obtient en calcinant, à une chaleur modérée, la magnésie blanche des pharmaciens, qui est un hydrocarbonate de magnésie. La calcination est suffisante lorsque la matière ne produit plus qu'une effervescence très-faible avec les acides. La magnésie ne doit pas être trop fortement chauffée, car elle se combinerait plus difficilement avec l'acide arsénieux.

§ 235. L'acide arsénieux isolé est facile à reconnaître par les caractères qui le distinguent et que nous allons développer plus complétement que nous ne l'avons fait (§ 229).

Une pincée d'acide arsénieux, projetée sur un charbon incandescent, dégage une odeur d'ail caractéristique.

Si l'on mêle avec du charbon en poudre une petite quantité de la matière pulvérisée, et que l'on introduise le mélange au fond d'un petit tube *ad* bouché par un bout (fig. 256), puis, par-dessus, quelques fragments de charbon; enfin, si l'on chauffe avec une lampe à alcool, d'abord la partie du tube qui renferme les fragments de charbon, ensuite, et graduellement de *b* en *a*, l'extrémité du tube qui renferme la matière suspecte, l'acide arsénieux sera décomposé par le charbon, et l'arsenic volatilisé viendra se condenser en *c* sous la forme d'un anneau métallique, miroitant, en avant de la partie chauffée du tube.

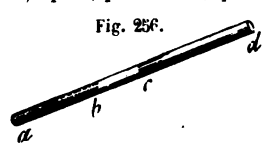


Fig. 256.

On peut constater sur ce faible anneau tous les caractères qui distinguent l'arsenic : ainsi on peut le sublimer, par la chaleur, d'une partie du tube sur l'autre; on peut encore le transformer en acide arsénieux par combustion dans l'air. A cet effet, on fait un trait sur le tube *ad* (fig. 256) avec une lime ou avec un silex, en arrière du dépôt d'arsenic, et on détache la partie antérieure *bd* de ce tube; on la place dans une position inclinée comme le montre la figure 257. On chauffe avec la lampe à alcool le dépôt d'arsenic; celui-ci brûle dans le courant d'air et vient se déposer à l'état d'acide arsénieux, sous la forme d'une poudre blanche, sur les parties plus élevées du tube. Cette petite quantité d'acide arsénieux suffit pour qu'on puisse constater encore toutes les propriétés qui le distinguent. Par exemple, on la dissout dans une goutte d'acide chlorhydrique étendu d'eau; on recueille la dissolution dans un tube fermé par un bout, et on ajoute une dissolution d'acide sulfhydrique; il se forme un précipité floconneux, d'un jaune clair, d'acide sulfarsénieux ou orpiment. Ce

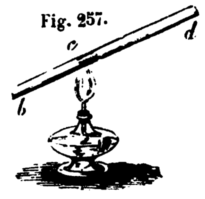


Fig. 257.

précipité est insoluble dans l'acide chlorhydrique; il se dissout, au contraire, facilement dans l'ammoniaque et donne une dissolution incolore.

On peut traiter, par un peu d'acide azotique concentré, l'anneau miroitant d'arsenic ou le dépôt d'acide arsénieux que celui-ci a donné par grillage; on verse la dissolution dans une petite capsule de porcelaine, on évapore la liqueur avec précaution jusqu'à siccité, puis on ajoute une petite quantité d'une dissolution bien neutre d'azotate d'argent; il se forme un *précipité rouge brique* d'arséniate d'argent. Il est essentiel que les liqueurs soient parfaitement neutres, car l'arséniate d'argent se dissout dans un excès d'acide. L'arséniate d'argent chauffé avec du charbon dans un petit tube (fig. 256) donnera un anneau miroitant d'arsenic.

§ 236. Enfin, on peut transformer l'acide arsénieux en hydrogène arsénié, et constater les propriétés de ce gaz. Cette opération est extrêmement importante, et exige des développements convenables; car non-seulement elle fournit des caractères précieux pour reconnaître l'arsenic, mais elle permet de séparer facilement une petite quantité d'acide arsénieux qui existerait dans des masses considérables de liquide.

Supposons un appareil (fig. 258) destiné à donner un dégagement de gaz hydrogène. Dans la tubulure centrale du flacon A se trouve engagé un tube droit *mn* de 8 à 10 millimètres de diamètre intérieur, servant de tube de sûreté et par lequel on introduit successivement les liquides dans le flacon. Dans la seconde tubulure, on a adapté un tube recourbé plus étroit *ab*, effilé à son extrémité *b*. On place dans le flacon quelques lames de zinc très-pur, puis une certaine quantité d'eau; enfin, on ajoute de petites quantités d'acide sulfurique pur, de manière à obtenir un dégagement de gaz hydrogène. Lorsque l'air a été complétement chassé de l'appareil, on allume le jet de gaz à l'extrémité *b* du tube. La flamme présente les caractères ordinaires de l'hydrogène pur en combustion; elle est peu brillante, et, si on en approche un corps froid, une assiette ou une soucoupe de porcelaine, il ne s'y dépose que de petites gouttelettes d'eau. Si l'on introduit alors, par le tube, une dissolution d'acide arsénieux, la flamme change d'aspect au bout de quelques instants; elle prend une couleur livide, et il s'en dégage des fumées blanches d'acide arsénieux. L'acide arsénieux s'est dé-

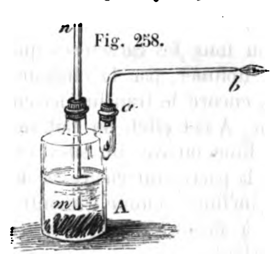


Fig. 258.

composé en présence du zinc, de l'eau et de l'acide sulfurique; son oxygène s'est porté sur le zinc; l'arsenic s'est combiné avec une portion de l'hydrogène naissant et a formé de l'hydrogène arsénié. L'hydrogène qui brûle à l'extrémité du tube renferme donc alors de l'hydrogène arsénié qui produit, par la combustion, des fumées d'acide arsénieux.

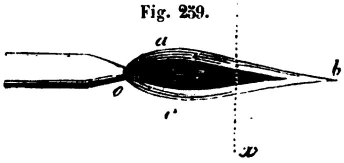
Lorsque la proportion d'acide arsénieux que l'on a introduite dans le flacon est un peu considérable, le changement survenu dans la flamme est tellement prononcé, que l'on reconnaît immédiatement la présence de l'arsenic. On peut d'ailleurs introduire l'extrémité *b* du tube de dégagement *ab* dans un tube plus large ouvert aux deux bouts, et que l'on tient incliné; une partie de l'acide arsénieux produit par la combustion se dépose alors sur les parois de ce tube, et l'on peut soumettre ce dépôt aux épreuves que nous avons décrites plus haut.

Mais, si la quantité d'acide arsénieux ou d'acide arsénique est faible, le changement survenu dans la flamme n'est pas suffisamment apparent, et l'acide arsénieux produit par la combustion peut être entraîné complétement par le courant gazeux. On a recours alors à un autre caractère, qui permet de reconnaître et même d'isoler les plus petites quantités d'arsenic.

L'hydrogène arsénié est formé de deux éléments très-diféremment combustibles; l'hydrogène a plus d'affinité pour l'oxygène que l'arsenic. Il en résulte que, si le gaz brûle dans une quantité insuffisante d'oxygène, l'arsenic ne pourra s'oxyder que lorsque tout l'hydrogène sera brûlé; et comme, d'ailleurs, l'hydrogène arsénié se décompose facilement par la chaleur, il se déposera de l'arsenic provenant à la fois de la décomposition de l'hydrogène arsénié par la chaleur, et de sa combustion partielle.

Ces circonstances se trouvent parfaitement réalisées dans certaines parties de la flamme qui brûle à l'extrémité du tube *ab* (fig. 258). Si l'on examine avec attention cette flamme, on lui trouve à peu près l'aspect de la fig. 259. Elle se compose d'une partie intérieure obscure *a'c'*, et d'une enveloppe lumineuse *oabc* dans laquelle la température est très-élevée. C'est dans la partie aiguë de la flamme, vers l'extrémité de la partie obscure intérieure, que se développe le maximum de température. On reconnaît facilement ces deux parties de la flamme et leurs dimensions respectives,

Fig. 259.



en coupant la flamme en différents points par une plaque de verre et regardant par derrière.

A la surface extérieure de l'enveloppe lumineuse, la combustion est complète à cause de la présence de l'air en excès; tandis que, dans les couches de l'enveloppe voisines de l'espace intérieur obscur, la combustion est incomplète parce qu'il ne s'y trouve pas assez d'oxygène. Enfin, dans l'espace obscur il n'y a pas de combustion, bien que, dans certaines parties, vers le plan xz, la température soit assez élevée pour que l'hydrogène arsénié soit décomposé en hydrogène et arsenic. Si on laisse la flamme libre, l'arsenic vient se brûler vers l'extrémité et se dégage finalement à l'état d'acide arsénieux. Si, au contraire, on coupe la flamme en xz par un corps froid, une soucoupe de porcelaine, par exemple, l'arsenic métallique se dépose sur la soucoupe et forme une tache miroitante, douée de l'éclat métallique lorsqu'elle est suffisamment épaisse. En faisant tomber ainsi successivement la flamme sur les différents points de la soucoupe, on peut couvrir celle-ci de taches arsénicales, et recueillir une quantité d'arsenic suffisante pour constater les caractères de ce corps.

L'appareil que nous venons de décrire est appelé *appareil de Marsh*, du nom du chimiste anglais qui l'a proposé le premier pour constater la présence de l'arsenic dans les recherches de médecine légale.

Il est clair que dans cette manière d'opérer on ne condense qu'une partie de l'arsenic; mais, lorsque ce corps se trouve en très-petites quantités, les taches n'ont pas une épaisseur suffisante pour présenter l'éclat métallique, elles restent brunes, et, bien qu'un chimiste exercé ne puisse pas s'y tromper, surtout s'il a soin de soumettre ces taches à des expériences convenablement appropriées, il est à craindre qu'entre des mains moins habiles elles ne donnent lieu à des erreurs.

Il peut, en effet, se produire des taches sur la soucoupe de porcelaine, lors même que le gaz ne renferme pas la moindre trace d'arsenic; mais il est toujours facile de s'assurer si ces taches sont arsénicales en les soumettant à des épreuves chimiques convenables. On obtient des taches sur la soucoupe de porcelaine, lorsque la liqueur du flacon est visqueuse, soit parce qu'elle renferme beaucoup de sulfate de zinc, soit parce qu'elle tient des matières organiques en dissolution. Les bulles de gaz, en se dégageant, projettent une infinité de petits globules de liquide, dont les plus légers peuvent être entraînés jusque dans la flamme, où le sel de zinc, ainsi que les matières organiques, décomposés partiellement, forment des taches

brunes d'oxysulfure de zinc ou seulement de charbon. On évite cet inconvénient en faisant passer le gaz à travers un tube rempli de coton ou mieux d'amiante, avant qu'il arrive à l'extrémité effilée où on l'enflamme.

Il vaut mieux, dans tous les cas, décomposer l'hydrogène arsénié qui accompagne l'hydrogène dans l'appareil de Marsh, en lui faisant traverser un tube de petit diamètre que l'on chauffe au rouge sur une longueur de 1 décimètre environ; l'arsenic vient alors se déposer sous la forme d'un anneau miroitant, étroit, à une petite distance en avant de la partie chauffée, et on le rassemble ainsi sur une très-petite surface.

La disposition la plus convenable à donner à l'appareil est celle qui est représentée par la figure 260. A est le flacon dans lequel se

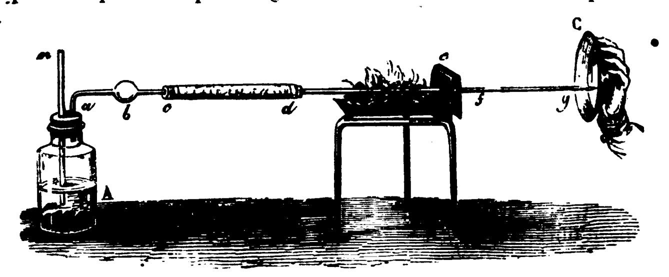


Fig. 260.

dégage le gaz hydrogène. Ce flacon ne doit avoir que de petites dimensions, si l'on n'a pas de grandes quantités de liquides à y introduire, il doit être assez grand pour contenir toute la liqueur à essayer, et laisser encore un vide du cinquième environ de sa capacité totale. On a placé dans ce flacon quelques lames de zinc et de l'eau. Le flacon est fermé par un bouchon percé de deux trous; dans l'un est engagé le tube *mn*, de 1 centimètre environ de diamètre, servant à introduire le liquide, et plongeant d'une petite quantité dans l'eau. Dans le second trou on a fixé un tube recourbé *abc*, qui porte en *b* une boule dans laquelle se condense la plus grande partie de l'eau entraînée. Un tube de verre *cd*, rempli d'amiante, retient les particules de la dissolution entraînées par le courant gazeux; enfin, un tube étroit *dfg*, long de 3 à 4 décimètres, et étiré en pointe à son extrémité *g*, termine l'appareil.

On commence par produire un dégagement de gaz hydrogène pour chasser l'air de l'appareil; puis on chauffe le tube *dfg* sur une longuenr d'environ 1 décimètre avec quelques charbons placés sur

une grille. Il est convenable que le tube soit en verre peu fusible, autrement il faudrait l'envelopper d'une feuille de clinquant pour éviter qu'il ne se déformât trop par la chaleur. Un écran *e* préserve de la chaleur la partie *fg* du tube. On allume aussi le gaz à l'orifice *g*. On continue ainsi le dégagement du gaz hydrogène pendant quelque temps, et l'on regarde s'il ne se forme pas de dépôt dans la partie antérieure *fg*. On cherche également à obtenir des taches sur une soucoupe de porcelaine, afin de s'assurer que les réactifs employés ne peuvent pas donner par eux-mêmes de taches arsénicales.

Cela fait, on introduit la liqueur suspecte, et l'on maintient, par une addition convenable d'acide sulfurique un dégagement faible de gaz hydrogène. Ce dégagement doit être tel, que la flamme n'acquière jamais une longueur de plus de 5 à 6 millimètres. La plus grande partie de l'arsenic se dépose en *f*, à une petite distance au delà de l'écran. Mais, comme il y a presque toujours une faible quantité d'hydrogène arsénié qui échappe à la décomposition et qui vient brûler dans la flamme, on a soin de recueillir sur des capsules une portion de cet arsenic, sous forme de taches, qui peuvent servir plus tard à montrer quelques-unes des diverses réactions caractéristiques de l'arsenic.

Si la liqueur contenait de l'antimoine, on obtiendrait encore un anneau miroitant métallique dans le tube *fg* (fig. 260); mais ce dépôt métallique se distinguerait de celui que produit l'arsenic, par son manque de volatilité et par d'autres caractères que nous développerons en traitant de l'antimoine.

§ 237. Les méthodes que nous venons de décrire sont faciles à exécuter; elles permettent de reconnaître, avec une certitude complète, les plus petites quantités d'arsenic, lorsque ce corps existe à l'état d'acide arsénieux, d'acide arsénique, ou même de sulfure, car il est facile de transformer préalablement celui-ci en acide arsénique par l'acide azotique.

Mais le problème est moins simple quand il s'agit de reconnaître la présence d'une petite quantité d'arsenic au milieu de masses considérables de matières organiques, comme il arrive le plus souvent dans les cas d'empoisonnement. Nous allons décrire succinctement la marche qu'il convient de suivre alors :

S'il existe encore une partie des aliments qu'on suppose avoir produit l'empoisonnement, il faut chercher s'il ne s'est pas formé, au fond des vases, un dépôt d'acide arsénieux, en poudre blanche, et que l'on pourrait reconnaître immédiatement par les réactions que nous avons exposées plus haut. Une recherche toute semblable

devra être faite sur les matières vomies. Si ces recherches sont infructueuses, on exprime les aliments ou les matières vomies dans un linge très-propre, préalablement lavé à l'eau distillée; on les sépare ainsi en une portion liquide et une portion solide, que l'on traite d'abord séparément pour les réunir ensuite. Les liquides sont rapprochés par évaporation dans une capsule de porcelaine. Comme ils renferment le plus souvent des matières organiques en dissolution, ils deviennent ordinairement trop visqueux pour qu'on puisse les introduire directement dans l'appareil de Marsh. Ils produiraient beaucoup de mousse, et il serait difficile de conduire convenablement l'expérience. D'ailleurs, la présence de ces matières organiques altère notablement les réactions propres à faire reconnaître l'arsenic; il faut donc commencer par les détruire. Le mieux est de concentrer beaucoup les liqueurs, puis d'ajouter une quantité d'acide sulfurique proportionnée à celle de la matière organique que l'on suppose exister dans la dissolution. On évapore pour chasser l'acide sulfurique. La matière organique se détruit et reste sous la forme d'un charbon spongieux. On arrose ce charbon avec de l'acide azotique concentré, et l'on chauffe de nouveau pour chasser cet acide; il se dégage des vapeurs rutilantes abondantes. L'arsenic, s'il y en a, est ainsi changé en acide arsénique qui se dissout très-facilement dans l'eau. On reprend le résidu par une petite quantité d'eau distillée bouillante, on filtre, et on obtient ordinairement, si la carbonisation a été bien faite, un liquide incolore, ou très-peu coloré, qui est très-fluide, et se laisse traiter facilement dans l'appareil de Marsh.

Les matières solides qui sont restées dans le linge doivent être carbonisées elles-mêmes par l'acide sulfurique. A cet effet, on les arrose avec environ le cinquième de leur poids de cet acide concentré, et on chauffe. Toute la matière devient liquide, on chasse l'acide sulfurique par la chaleur, on arrose le charbon d'acide azotique, que l'on évapore; enfin, on reprend par de l'eau distillée bouillante. On obtient par filtration une liqueur limpide qui présente la même apparence que celle résultant du traitement de la partie liquide. On réunit les deux liqueurs, et on les traite ensemble dans l'appareil de Marsh.

Lorsque l'acide arsénieux existe en quantité considérable dans les matières soumises à l'expérience, on peut opérer dans des capsules de porcelaine la carbonisation des matières par l'acide sulfurique et les évaporations successives. Mais, si la proportion du poison est petite, il est toujours à craindre qu'une portion notable de l'acide arsénieux ne se dégage à la haute température qu'il faut

employer pour chasser l'acide sulfurique. Ce danger est surtout à redouter lorsque les matières renferment beaucoup de chlorures, parce qu'alors il peut se former du chlorure d'arsenic, qui est très-volatil. Il vaut donc mieux, dans tous les cas, faire la carbonisation dans une cornue de verre munie d'un récipient dont les parois soient mouillées. Les liqueurs distillées se condensent dans le récipient, et l'on peut rechercher ensuite si elles renferment de l'arsenic.

Si l'expert est appelé à constater un empoisonnement après décès, il devra faire les recherches que nous venons d'indiquer sur les matières que l'on aura retirées de l'estomac après l'autopsie, et sur l'urine contenue dans la vessie.

Enfin il pourra avoir à constater l'empoisonnement longtemps après le décès de la victime, et sur un cadavre arrivé à une décomposition plus ou moins avancée. Il devra alors opérer sur ce qui reste de l'estomac, sur les viscères, tels que le foie, le cœur, la rate, etc., dans lesquels le poison se fixe principalement. Il les carbonisera de même par l'acide sulfurique, dans une cornue de verre, après les avoir coupés en petits morceaux.

On peut également décomposer les matières animales en les mettant en suspension dans l'eau, après les avoir hachées et broyées dans un mortier, et faisant passer à travers la liqueur un courant de chlore, jusqu'à ce que la matière organique se soit déposée sous la forme de flocons incolores; la liqueur étant d'ailleurs saturée de chlore. On bouche ensuite le flacon, et on abandonne la liqueur à elle-même pendant douze heures. Au bout de ce temps, elle doit encore sentir fortement le chlore. On la filtre alors et on la concentre dans une cornue munie d'un récipient. La petite quantité de liqueur concentrée qui reste dans la cornue est traitée dans l'appareil de Marsh. On examine ensuite, s'il y a lieu, le liquide condensé dans le récipient, pour reconnaître s'il renferme de l'arsenic.

Il va sans dire que tous les réactifs chimiques employés dans ces opérations successives devront être purs, et qu'*ils seront essayés préalablement* avec les soins les plus scrupuleux, pour constater qu'ils ne renferment pas la moindre trace d'arsenic. L'expert pourra alors avoir une confiance complète dans le résultat de ses recherches, si toutefois elles ont été exécutées d'une manière convenable.

Mais, comme il est essentiel que cette confiance soit partagée par les juges, et qu'il ne puisse rester aucun doute sur le résultat de l'expertise, si celle-ci conclut à la présence de l'arsenic, il convient d'*exiger* que parallèlement aux opérations véritables, l'expert

exécute des opérations en tout semblables, *à blanc*, avec les *mêmes* réactifs, employés en *même* quantité, et dans des appareils *exactement semblables*. Il devra remettre au tribunal : d'un côté le tube *dfg* (fig. 260) de l'appareil de Marsh, dans lequel il aura traité finalement le résultat des opérations sur les matières suspectes, ainsi que les capsules sur lesquelles il aura cherché à produire des taches; et, de l'autre côté, le tube analogue du second appareil de Marsh, dans lequel il aura traité finalement le résultat des opérations exécutées *sur les réactifs seuls*, ainsi que les capsules sur lesquelles il aura cherché à obtenir des taches. La comparaison de ces résultats ne pourra, alors, laisser aucun doute dans l'esprit de personne *.

* Voyez, pour plus de détails, le rapport fait à l'Académie des sciences sur la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XII, p. 1076.

BORE.

Équivalent = 136,15.

§ 238. Le bore* se rencontre dans la nature combiné avec l'oxygène, à l'état d'acide borique. L'acide borique existe, soit isolé, soit en combinaison avec des bases. Le bore a été obtenu sous trois aspects différents :

1° A l'état d'une poudre amorphe;

2° Sous forme de paillettes cristallines opaques, semblables à celles que le carbone montre dans le graphite;

3° En cristaux transparents, analogues à ceux que le carbone présente dans le diamant.

On obtient le bore amorphe en décomposant à chaud le fluoborure de potassium par le potassium ou le sodium. On chauffe le mélange dans un tube de verre; la réaction se fait avec une faible déflagration. Le potassium enlève l'oxygène à une portion de l'acide borique et se transforme en potasse, qui se combine avec l'acide borique non décomposé. On trouve donc, après la réaction, du borate de potasse, du fluorure de potassium et du bore. En traitant par l'eau chaude, le bore reste seul sous la forme d'une poudre amorphe, d'un brun plus ou moins foncé.

On prépare également le bore amorphe en décomposant à chaud l'acide borique par le sodium. On mêle 10 parties d'acide borique anhydre et concassé avec 6 parties de sodium en fragments, on projette le mélange dans un creuset de fonte rougi au feu, on le recouvre avec 4 ou 5 parties de sel marin pour faciliter la fusion, enfin on ferme le creuset avec un couvercle en fonte. Après la réaction, on verse la matière liquide dans une terrine remplie d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique; le bore se sépare sous la forme d'une poudre verdâtre. On le recueille sur un filtre et on le sèche sous le récipient de la machine pneumatique.

Le bore amorphe, chauffé à 100°, subit une modification isomérique qui le rend moins altérable par les agents chimiques.

On prépare le bore graphiteux en chauffant pendant longtemps de l'aluminium dans un courant de gaz chlorure de bore; l'aluminium présente, à la fin de l'opération, des cavités remplies de paillettes cristallines de bore. On les sépare en traitant par l'acide

* Le bore a été découvert, simultanément, en Angleterre par Davy, et en France par Gay-Lussac et Thenard.

chlorhydrique, qui dissout l'aluminium. Les paillettes de bore ont un éclat demi-métallique, et ressemblent à celles du graphite (§ 248) ou du sesquioxyde de fer spéculaire (§ 774). Il ne s'enflamme pas à l'air, à la chaleur rouge, comme le bore amorphe, et il ne subit pas la moindre altération. Il ne se dissout ni dans les dissolutions acides, ni dans les dissolutions alcalines, même à la température de leur ébullition.

Le bore cristallisé forme des cristaux transparents qui présentent l'éclat et la dureté du diamant. On l'obtient en fondant à un violent feu de forge de l'aluminium avec de l'acide borique anhydre. Le mélange est placé dans un creuset de charbon recouvert d'un couvercle en charbon et disposé dans un creuset de terre bien réfractaire; le creuset doit être maintenu, pendant 3 ou 4 heures, à la plus haute température. Après le refroidissement, on casse le creuset, et on sépare un culot composé de deux matières: l'une, complétement vitreuse, est formée par du borate d'alumine; la partie inférieure est de l'aluminium parsemé de petits cristaux transparents de bore. On sépare les cristaux de bore en traitant la masse par de l'acide chlorhydrique, qui dissout l'aluminium.

Les cristaux de bore sont d'un brun rouge foncé ou d'un jaune de miel; ils ont un éclat et un pouvoir réfringent comparables à ceux du diamant. Leur dureté est aussi considérable que celle du diamant. Chauffés au contact de l'air, ils ne s'enflamment pas et ne subissent aucune altération. Le bore cristallisé ne brûle dans l'oxygène qu'à la même température que le diamant. Il n'est attaqué par aucun acide ni par les dissolutions alcalines, même à la température de leur ébullition. Sa densité est 2,68.

Le bore fond entre les pôles d'une forte pile. Le bore amorphe, chauffé au rouge, s'enflamme au contact de l'air et se change en acide borique.

COMBINAISON DU BORE AVEC L'OXYGÈNE.

Acide borique, BoO^3.

§ 259. On ne connait qu'une seule combinaison du bore avec l'oxygène : l'acide borique. Cet acide se trouve dans la nature, soit à l'état libre, soit en combinaison avec la soude et formant un sel qui est employé dans les arts sous le nom de *borax*.

Dans certaines localités volcaniques de la Toscane, que l'on appelle les *maremmes de la Toscane*, il sort constamment, par des fissures du sol, des jets de gaz et de vapeur, auxquels on donne le nom

de *suffioni*, et qui renferment des petites quantités d'acide borique. Autour de ces bouches d'exhalaison se sont formées des mares d'eau (*lagoni*); les jets de gaz et de vapeur, en s'échappant au milieu de ces mares, soulèvent des cônes liquides et se dégagent ensuite dans l'air en tourbillons blanchâtres.

Autour de chacun de ces centres d'éruption on a construit, en maçonneries grossières, des bassins glaisés, où viennent spontanément aboutir deux ou plusieurs suffioni; dans le plus élevé de ces

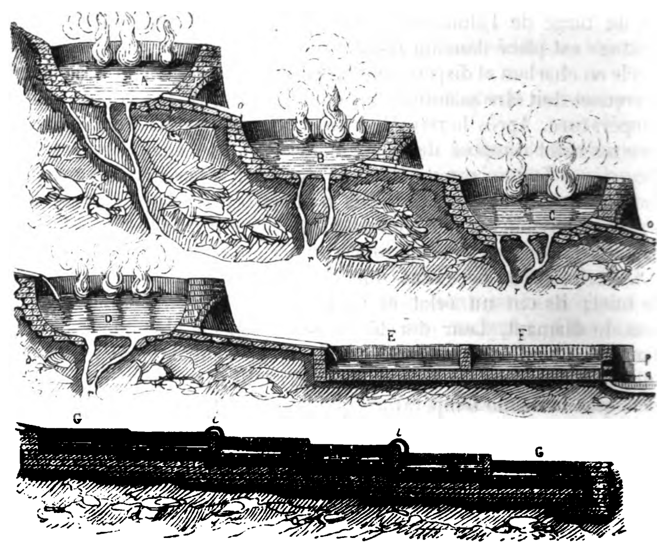


Fig. 261.

bassins ou lagoni A (fig. 261), on dirige l'eau des sources environnantes. Après vingt-quatre heures, pendant lesquelles ces eaux ont été agitées continuellement par les courants de vapeurs souterraines, on fait couler le liquide du bassin supérieur A dans un second bassin B, où il séjourne le même temps et se charge d'une nouvelle quantité d'acide borique. On continue à faire passer successivement la dissolution dans les lagoni C, D, et l'on remplace immédiatement le liquide écoulé d'un bassin inférieur, par celui que contient le bassin supérieur.

La dissolution du dernier bassin D est amenée dans des réservoirs E, F, où on la laisse reposer pendant vingt-quatre heures, et où se dépose la plus grande partie des matières terreuses en suspension. Le liquide surnageant est décanté et on le fait passer successivement dans une série de chaudières en plomb G, étagées comme le montre la figure 261, et au-dessous desquelles circule un canal en maçonnerie constamment traversé par les vapeurs chaudes d'un suffione. Ces vapeurs suffisent pour maintenir les chaudières à une haute température et opérer l'évaporation du liquide.

Après un séjour de vingt-quatre heures dans la première chaudière, la dissolution se trouve diminuée de moitié par l'évaporation. On la fait alors couler dans la chaudière située immédiatement au-dessous, où elle séjourne le même laps de temps; elle descend ainsi successivement de chaudière en chaudière, et, quand elle arrive dans la dernière, elle présente une concentration assez grande pour que l'acide borique cristallise par refroidissement dans les cuves ou cristallisoirs A (fig. 262) où on le reçoit. L'acide cristallisé est placé dans des corbeilles C, où on le laisse égoutter; puis on le sèche dans

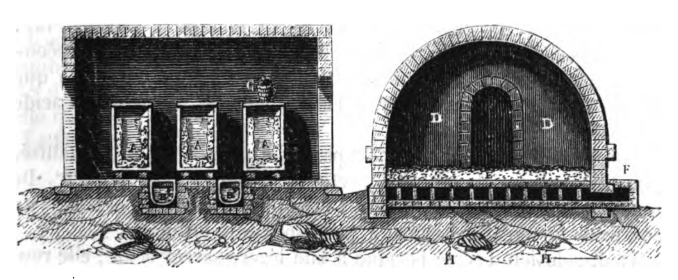


Fig. 262. Fig. 263.

une espèce de four (fig. 263), dont le sol est formé par un double fond où l'on fait circuler la vapeur d'un suffione.

L'acide borique ainsi obtenu est loin d'être pur; il renferme de 18 à 25 pour 100 de matières étrangères. On le purifie en le dissolvant dans l'eau bouillante et le faisant cristalliser de nouveau.

On prépare souvent de l'acide borique dans les laboratoires au moyen du borax que le commerce nous fournit très-pur. A cet effet, on dissout 1 partie de borax dans $2\frac{1}{2}$ parties d'eau bouillante, et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur rougisse fortement le tournesol. Par le refroidissement, l'acide borique cris-

tallise en lames minces. On laisse bien égoutter les cristaux, et on les lave avec un peu d'eau. Si on veut obtenir l'acide borique absolument pur, il faut le dissoudre de nouveau dans l'eau bouillante et le faire cristalliser une seconde fois.

L'acide borique cristallisé forme des paillettes incolores, qui renferment 43,6 pour 100 d'eau de cristallisation. Soumis à l'action de la chaleur, il fond d'abord dans son eau de cristallisation; celle-ci se dégage ensuite, et, si l'on chauffe la matière jusqu'au rouge, elle fond en un liquide incolore qui, refroidi, donne une masse vitreuse parfaitement transparente. Entre l'état de liquidité parfaite et celui de complète solidité, l'acide borique passe par tous les états pâteux intermédiaires. Comme toutes les substances qui présentent cette propriété, il ne cristallise pas par voie de fusion, de sorte qu'il conserve une transparence parfaite après sa solidification. Mais cette transparence ne persiste pas indéfiniment; et l'acide borique, même lorsqu'il est conservé dans des tubes hermétiquement fermés, ne tarde pas à devenir opaque; ses molécules, à la température ordinaire, tendent à s'agréger suivant les lois de la cristallisation qui les régissent à cette température, et il en résulte une foule de petits clivages qui détruisent bientôt la transparence. L'acide borique fondu, abandonné à l'air, ne tarde pas à se recouvrir d'une matière pulvérulente. Cette circonstance tient à ce que l'acide anhydre enlève de l'eau à l'atmosphère et se change en acide hydraté.

100 parties d'eau dissolvent 2 parties d'acide borique cristallisé, à la température de 10°, et 8 parties à la température de 100°. De sorte qu'une dissolution, saturée à l'ebullition, laisse déposer les $\frac{3}{4}$ de son acide lorsqu'elle descend à la température ordinaire.

La dissolution d'acide borique a une légère saveur acide; elle rougit le tournesol, mais seulement à la manière des acides faibles, en produisant le rouge vineux; cependant l'acide borique chasse à froid l'acide carbonique de ses combinaisons. Par voie sèche, l'acide borique chasse les acides les plus forts; cela tient à sa grande fixité, car à la chaleur blanche de nos fourneaux il n'entre pas encore en ébullition. Mais, à cette température, la tension de sa vapeur est devenue assez considérable pour que l'acide s'évapore complétement à la longue. A la chaleur rouge, l'acide borique chasse l'acide sulfurique des sulfates.

On a obtenu la composition de l'acide borique en déterminant expérimentalement l'augmentation de poids que subit 1 gramme de bore, lorsqu'on le chauffe à l'air de manière à le transformer en acide borique. On a trouvé ainsi :

Oxygène...........	68,78
Bore...............	31,22
	100,00.

Quant à la formule qu'il convient de donner à l'acide borique, il nous est difficile de la fixer par des conditions suffisantes. Le nombre des combinaisons définies, renfermant du bore, est encore très-limité; aussi les règles que nous avons appliquées jusqu'ici à la détermination des équivalents des corps simples nous font-elles défaut dans cette circonstance.

Quelques chimistes adoptent pour l'acide borique la formule BoO^6; l'équivalent du bore s'obtient alors par la proportion

$$68,78 : 31,22 :: 600 : x, \quad \text{d'où} \quad x = 272,3.$$

D'autres adoptent la formule BoO^3; l'équivalent du bore est alors donné par la proportion

$$68,78 : 31,22 :: 300 : x, \quad \text{d'où} \quad x = 136,15.$$

L'acide borique, cristallisé par voie de dissolution, renferme, comme nous l'avons vu plus haut, 43,6 pour 100 d'eau; cette quantité d'eau est telle, qu'elle contient une quantité d'oxygène égale à celle qui existe dans l'acide anhydre.

La formule de l'acide borique cristallisé sera donc :

Dans la première hypothèse.	$BoO^6 + 6HO$.
Dans la seconde...........	$BoO^3 + 3HO$.

COMBINAISON DU BORE AVEC LE SOUFRE.

Sulfure de bore, $B\,S^3$.

§ 239 *bis.* On obtient le sulfure de bore en faisant passer du sulfure de carbone sur un mélange d'acide borique et de charbon chauffé à une forte chaleur rouge; la présence du charbon est nécessaire pour que la décomposition de l'acide borique s'opère.

Le sulfure de bore, entraîné par le courant gazeux, cristallise en houppes soyeuses, d'un blanc jaunâtre. L'eau le décompose immédiatement, et reforme de l'acide borique et de l'acide sulfhydrique.

COMBINAISONS DU BORE AVEC LE CHLORE, LE BROME, LE FLUOR.

Chlorure de bore, $BoCl^3$.

§ 240. On obtient ce composé en chauffant du bore dans un courant de chlore, ou, plus simplement, en chauffant dans un tube de porcelaine un mélange intime d'acide borique et de charbon, pendant que ce tube est traversé par un courant de chlore sec.

Le chlorure de bore est liquide aux basses températures; il bout à + 17°, et se transforme en un gaz incolore, qui répand des fumées épaisses à l'air humide. La densité de ce gaz est 4,035. Au contact de l'eau, il se décompose en acide chlorhydrique et en acide borique; sa formule est donc celle de l'acide borique, dans laquelle l'oxygène est remplacé par une quantité équivalente de chlore; 1 volume de ce gaz renferme 1 ½ volume chlore. On a, en effet,

Bore..................	0,375	9,28
1 ½ vol. Chlore................	3,660	90,72
	4,035	100,00.

Brômure de bore, $BoBr^3$.

§ 240 *bis*. Le brômure de bore se forme de la même manière que le chlorure; c'est un liquide incolore, très-fluide, bouillant à 90°,5.

Fluorure de bore, $BoFl^3$.

§ 241. On obtient une combinaison gazeuse du fluor avec le bore lorsqu'on chauffe à une très-haute température, dans une petite cornue de porcelaine, un mélange de 2 parties de spath fluor et de 1 partie d'acide borique fondu. Une portion de l'acide borique se décompose; son oxygène se combine avec le calcium; la chaux produite forme du borate de chaux avec l'acide borique non décomposé; enfin, le fluor et le bore se combinent ensemble et forment du fluorure de bore. La réaction se représente par l'équation suivante :

$$2BoO^3 + 3CaFl = BoFl^3 + 3CaO.BoO^3.$$

Le fluorure de bore est un gaz incolore, ayant une odeur suffocante et une saveur fortement acide. Sa densité est 2,37: il est

extrêmement soluble dans l'eau, et tellement avide de ce liquide, qu'il charbonne les matières organiques, à la manière de l'acide sulfurique concentré (page 210). C'est par suite de cette grande affinité pour l'eau qu'il répand des fumées épaisses au contact de l'air.

La composition du fluorure de bore correspond à celle de l'acide borique; sa formule est $BoFl^3$.

L'eau dissout 700 à 800 fois son volume de fluorure de bore. On obtient facilement cette dissolution, à l'état concentré, de la manière suivante :

On fond ensemble parties égales de spath fluor et de borax, on pulvérise la matière, et on la chauffe avec de l'acide sulfurique concentré dans une cornue de verre; il distille un liquide acide qui est une dissolution très-concentrée de fluorure de bore dans l'eau. Si l'on étend cette dissolution d'une plus grande quantité d'eau, elle se décompose; de l'acide borique se sépare, et il se forme un acide particulier auquel on a donné le nom d'*acide hydrofluoborique*. Cet acide est probablement analogue à l'acide hydrofluosilicique dont nous parlerons tout à l'heure, et qui a été mieux étudié.

Azoture de bore.

§ 241 *bis*. Si l'on chauffe, jusqu'au rouge vif, 1 partie de borax sec et 2 parties de sel ammoniac, on obtient une substance blanche, poreuse, qui est un azoture de bore ayant pour formule BoAz. Pour la purifier, on la réduit en poudre fine, et on la fait bouillir pendant quelques heures avec de l'acide chlorhydrique faible. Ce composé est très-stable; il résiste à l'action des acides et des alcalis, même à la température de l'ébullition. Fondu avec l'hydrate de potasse, il se décompose; de l'ammoniaque se dégage, et il se forme du borate de potasse.

L'azoture de bore se forme encore quand on chauffe, à une haute température, un mélange d'acide borique et de charbon dans un courant de gaz azote.

SILICIUM.

Équivalent = 266,7.

§ **242.** Le silicium* est un des corps les plus répandus dans la nature ; combiné avec l'oxygène, il forme l'acide silicique, qui est une des substances les plus communes à la surface du globe.

L'acide silicique, chauffé avec le potassium, se décompose, en donnant du silicium et du silicate de potasse ; mais la décomposition est difficile, et l'on n'obtient pas le silicium pur. On réussit mieux en décomposant par le potassium une combinaison de fluorure de silicium et de fluorure de potassium dont nous donnerons plus loin la préparation. On introduit les deux matières dans un tube de verre bien sec et l'on chauffe avec quelques charbons ; la réaction se fait avec incandescence.

Fluorure double de silicium et de potassium..........	Fluorure de potassium.		
	Fluorure de silicium.	Silicium.	
		Fluor.	Fluorure de potassium.
Potassium........			

$$3KFl.2SiFl^3 + 6K = 9KFl + 2Si.$$

On reprend le produit de la réaction par l'eau froide qui dissout le fluorure de potassium ; on recueille le silicium sur un petit filtre, et on lave le précipité à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux du lavage ne laissent plus de résidu sensible après leur évaporation sur une plaque de verre.

Le silicium, ainsi obtenu, est une poudre brune, amorphe, qui fond en un globule noir vitreux entre les deux pôles d'une forte pile.

On peut préparer le silicium amorphe en décomposant le chlorure de silicium par le sodium. Dans un tube de porcelaine disposé dans un fourneau à réverbère on place plusieurs nacelles de porcelaine garnies de sodium. A l'une des extrémités de ce tube on engage, à l'aide d'un bouchon, le col d'une petite cornue tubulée, dans la tubulure de laquelle on engage un tube qui amène du gaz hydrogène sec, et un second tube de verre, surmonté d'un entonnoir dont l'extrémité descend jusqu'au fond de la cornue. Une petite quantité de mercure versée dans la cornue suffit pour intercepter la communication avec l'air extérieur par le dernier tube. Enfin la seconde extrémité du tube de porcelaine communique avec un récipient refroidi

* Le silicium a été obtenu pour la première fois à l'état de pureté par Berzélius.

pour recueillir le chlorure de silicium qui aurait échappé à la réaction. On commence par faire passer le courant d'hydrogène pour chasser complétement l'air de l'appareil, puis on chauffe le tube de porcelaine au rouge sombre. On verse le chlorure de silicium par l'entonnoir, et on le distille lentement en approchant quelques charbons de la cornue. La réaction est très-vive, il se forme du chlorure de sodium et le silicium est isolé; on continue l'opération jusqu'à ce qu'il ne reste plus de sodium isolé, ce que l'on reconnaît facilement parce que le chlorure de silicium traverse l'appareil sans se décomposer. On traite par l'eau chaude la matière restée dans le tube, on dissout ainsi le chlorure de sodium, le silicium reste sous la forme d'une poudre d'un brun foncé, mais qui paraît micacée au soleil, surtout lorsqu'elle est en suspension dans l'eau.

On obtient plus facilement le silicium amorphe en projetant, dans un creuset de terre chauffé au rouge, un mélange de fluorure double de silicium et de sodium, de sel marin et de sodium; on couvre le creuset et on le maintient au rouge pendant quelque temps. Après le refroidissement, on traite la matière par l'acide chlorhydrique étendu; le silicium reste seul. On le purifie en le traitant par l'acide fluorhydrique, qui dissout l'acide silicique non altéré.

On peut obtenir immédiatement du silicium fondu; il suffit pour cela de retirer du tube de porcelaine, après la réaction, les nacelles qui contenaient le sodium et qui sont maintenant remplies de silicium et de chlorure de sodium, de séparer les fragments de porcelaine sur lesquels il n'y a pas de matière adhérente, de placer le tout dans un creuset de charbon, que l'on chauffe dans un violent feu de forge. Le chlorure de sodium se volatilise à cette haute température, la porcelaine fond, et le silicium fondu se rassemble en globules qui présentent des indices de cristallisation. Le silicium fondu est d'un gris d'acier foncé; il est très-dur et raye le verre.

On obtient le silicium en lamelles cristallines qui ressemblent à celles du graphite naturel ou plombagine (§ 249). Pour cela on fond dans un creuset de terre, à la température de la fusion de l'argent, de l'aluminium avec 20 à 40 fois son poids de fluorure double de potassium et de silicium, bien sec. On maintient la masse en fusion pendant un quart d'heure, puis on laisse refroidir lentement. En cassant le creuset, on trouve dans une gangue blanc grisâtre un culot d'un gris de fer foncé qui se compose d'une combinaison de l'aluminium avec le silicium, dans laquelle une grande quantité de silicium se trouve empâtée. On concasse la masse sans la pulvériser, et on la traite à chaud par l'acide chlorhydrique concentré, l'aluminium se dissout avec dégagement d'hydrogène. Le résidu est placé dans une

capsule de platine et chauffé avec de l'acide fluorhydrique d'une concentration moyenne, qui attaque l'acide silicique en dégageant du fluorure de silicium. On lave la matière à l'eau bouillante et on la sèche. Le silicium, ainsi obtenu, forme des lamelles opaques et brillantes semblables à celles que présente le graphite des hauts fourneaux (§ 248); seulement son éclat est plus métallique et sa couleur tire sur le gris de plomb. Il peut être chauffé au blanc dans un courant d'oxygène sans qu'il brûle ou change de poids. Aucun acide ne l'attaque; une solution concentrée de potasse ou de soude le dissout lentement à l'état d'acide silicique avec dégagement d'hydrogène. Il s'enflamme dans le gaz chlore à une température du rouge naissant et se transforme en chlorure de silicium.

Enfin, on peut obtenir le silicium en cristaux assez gros qui appartiennent au système cristallin régulier, comme le carbone à l'état de diamant. On se sert pour cela du même appareil qui nous a servi à préparer le silicium amorphe par la réaction du sodium sur le chlorure de silicium, on remplace seulement le sodium des nacelles de porcelaine par de l'aluminium. On chauffe le tube à porcelaine à une plus haute température, mais on conduit l'opération de la même manière. A la fin de l'expérience, on retire les nacelles de porcelaine; on les trouve remplies de grandes et belles aiguilles de silicium, d'un gris de fer foncé et avec un reflet rougeâtre. Ces aiguilles sont formées par des octaèdres réguliers, enfilés suivant l'un de leurs axes. Elles sont très-dures et rayent facilement le verre.

La densité du silicium est 2,49; il fond à une température un peu supérieure à celle qui liquéfie la fonte de fer.

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE.

§ 243. On connaît deux combinaisons du silicium avec l'oxygène :

L'acide silicique, SiO^3,
Et le sesquioxyde de silicium, Si^2O^3.

Acide silicique, SiO^3.

Cet acide, auquel on donne aussi le nom de *silice*, est une des matières les plus répandues à la surface du globe. A l'état isolé, il forme le cristal de roche, le quartz, les sables quartzeux, les grès, etc. En combinaison avec l'alumine, la potasse ou la soude, la chaux et l'oxyde de fer, il forme un grand nombre de minéraux très-abondants, car ils constituent les granites, les schistes, etc., etc. En un mot, toutes les roches qui ne sont pas calcaires sont siliceuses.

Le cristal de roche incolore nous présente l'acide silicique cristallisé et parfaitement pur. La forme générale de ces cristaux est un prisme à 6 faces, régulier, surmonté par une pyramide à 6 faces (fig. 58, page 30); elle appartient au troisième système cristallin ou système rhomboédrique. Le cristal de roche est une matière très-dure qui raye le verre; sa densité est 2,6.

Les plus hautes températures de nos fourneaux ne suffisent pas pour fondre le cristal de roche; mais il se fond en un globule vitreux dans la flamme d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène.

Le cristal de roche peut, sans subir d'altération, être mis en contact avec tous les réactifs à la température ordinaire; il faut en excepter, cependant, l'acide fluorhydrique, qui l'attaque fortement, ainsi que nous le verrons bientôt. La potasse caustique l'attaque également, mais seulement à une température élevée.

On peut obtenir l'acide silicique à l'état désagrégé; il présente alors des propriétés plus caractérisées.

A cet effet, on fond, dans un creuset de platine, 1 partie de quartz réduit en poudre fine, et 4 parties de carbonate de potasse ou de soude; une portion de l'acide carbonique est expulsée, et il se forme un silicate de potasse. La matière, reprise par l'eau, se dissout complétement quand elle a été soumise assez longtemps à une haute température. Si l'on étend la liqueur d'une grande quantité d'eau, et que l'on y verse ensuite de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle manifeste une réaction fortement acide, l'acide silicique est chassé de sa combinaison avec la potasse, mais il reste en suspension dans le liquide, à l'état de gelée transparente, et on ne parvient pas à le séparer par la filtration.

Si, au contraire, la matière alcaline a été dissoute dans une petite quantité d'eau chaude, et si l'on verse l'acide chlorhydrique dans la liqueur concentrée, l'acide silicique se dépose sous la forme de flocons gélatineux que l'on peut séparer par filtration.

Néanmoins, la séparation complète de la silice n'a lieu que si l'on évapore à sec la liqueur sursaturée par l'acide, et si l'on reprend ensuite le résidu par l'eau bouillante. La silice se sépare alors à l'état d'une matière gélatineuse consistante qui est complétement arrêtée par le filtre. La silice est probablement alors à l'état d'hydrate; mais elle perd très-facilement son eau et se présente ensuite sous la forme d'une poudre farineuse blanche, très-légère, mais qui devient très-dure après qu'elle a été calcinée.

L'acide silicique se dépose quelquefois sous la forme d'une gelée transparente et consistante, lorsqu'on abandonne à une décomposition spontanée et lente certaines substances qui le renferment en

combinaison. C'est ainsi que l'éther silicique, conservé dans des flacons mal bouchés, finit par perdre son éther, tandis que l'acide silicique reste sous la forme d'une gelée parfaitement transparente, qui acquiert avec le temps une grande dureté, sans perdre sa transparence.

§ 244. La composition de l'acide silicique se déduit de l'analyse du chlorure de silicium, que nous allons décrire tout à l'heure. Le chlorure de silicium se décompose, au contact de l'eau, en acide silicique et en acide chlorhydrique. L'acide silicique se déduit donc du chlorure de silicium, en remplaçant le chlore par une quantité équivalente d'oxygène. Si donc nous faisons l'analyse du chlorure de silicium, nous pourrons en déduire immédiatement la composition de l'acide silicique. En suivant pour cela exactement la méthode que nous avons décrite (§ 215) pour déterminer la composition de l'acide phosphoreux, nous trouverons que l'acide silicique est composé de

Silicium............	47,06
Oxygène............	52,94
	100,00

Pour établir la formule de l'acide silicique, nous sommes dans le même embarras que pour celle de l'acide borique. Le silicium, de même que le bore, ne donne qu'un très-petit nombre de combinaisons définies.

La plupart des chimistes admettent, pour l'acide silicique, la formule SiO^3, analogue à celle de l'acide sulfurique ; l'équivalent du silicium est alors donné par la proportion

$$52,94 : 47,06 :: 300 : x,$$
$$\text{d'où } x = 266,7.$$

D'autres écrivent cette formule SiO^2 ; l'équivalent du silicium, déduit de la proportion

$$52,94 : 47,06 :: 200 : x,$$
$$\text{sera } x = 177,8.$$

Enfin, quelques chimistes adoptent la formule SiO ; l'équivalent du silicium est alors 88,9.

Nous adopterons la formule SiO^3 ; non pas qu'elle nous paraisse la plus convenable, mais uniquement parce qu'elle est, jusqu'ici, le plus généralement adoptée. L'équivalent du silicium sera donc pour nous 266,7.

Sesquioxyde de silicium, Si^2O^3.

§ 244 *bis*. On ne connaît jusqu'à présent que le sesquioxyde hydraté $Si^2O^3 + 2HO$; on l'obtient en décomposant par l'eau froide du chlorhydrate de sesquichlorure de silicium $Si^2Cl^3.2HCl$; l'hydrate de sesquioxyde de silicium se précipite sous la forme d'une poudre blanche amorphe. Chauffé à l'air, il décompose son eau en dégageant de l'hydrogène, et il se change en acide silicique ; une décomposition semblable a lieu au contact d'une dissolution de potasse caustique ; l'acide silicique se dissout à l'état de silicate de potasse. Les acides, même l'acide azotique concentré, ne l'attaquent point.

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC LE SOUFRE.

Sulfure de silicium, SiS^3.

§ 244 *ter*. Lorsqu'on fait passer du sulfure de carbone CS^2 sur de l'acide silicique libre ou sur des silicates chauffés à une forte chaleur rouge, l'acide silicique est décomposé ; il se forme du sulfure de silicium SiS^3 et de l'acide carbonique,

$$2SiO^3 + 3CS^2 = 2SiS^3 + 3CO^2.$$

Pour cette préparation, on emploie de préférence la silice gélatineuse desséchée, qui est plus facilement attaquée par le sulfure de carbone que la silice agrégée à l'état de quartz.

Le sulfure de silicium se présente sous la forme de longues aiguilles soyeuses. Il se décompose facilement par l'eau ; quand on le projette dans ce liquide, il se produit une vive effervescence due au dégagement de l'acide sulfhydrique, et il se forme de l'acide silicique qui se dissout complétement dans l'eau,

$$SiS^3 + 3HO = SiO^3 + 3HS.$$

Cette dissolution, abandonnée à l'évaporation, laisse déposer une silice hydratée $2SiO^3.HO$, dont la masse durcit par la dessiccation.

COMBINAISONS DU SILICIUM AVEC LE CHLORE.

Chlorure de silicium, $SiCl^3$.

§ 245. Si l'on chauffe du silicium dans un courant de chlore, il prend feu, et il se forme un liquide volatil incolore ; c'est le chlo-

rure de silicium, $SiCl^3$. On peut obtenir le chlorure de silicium plus facilement, en faisant passer du chlore sur un mélange de silice et de charbon chauffé dans un tube de porcelaine (fig. 264). Le chlore

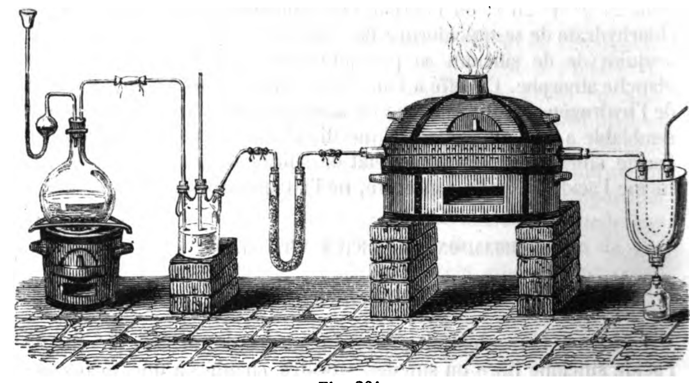


Fig. 264.

seul ne chasse pas l'oxygène de l'acide silicique, même à la plus haute température; mais la décomposition se fait facilement en présence du charbon, lequel se combine avec l'oxygène de l'acide silicique et forme de l'oxyde de carbone; on recueille le chlorure de silicium dans un récipient bien refroidi. L'acide silicique qui sert à cette préparation doit être la silice très divisée que l'on obtient en décomposant le silicate de potasse par un acide; car le quartz, même réduit en poudre impalpable, ne donne dans cette circonstance que des traces de chlorure de silicium.

Le mieux est de mélanger intimement la silice avec son poids de noir de fumée, et d'ajouter assez d'huile pour constituer avec le mélange une pâte ferme, que l'on façonne sous forme de boulettes. On roule ces boulettes dans de la poussière de charbon, et on les calcine dans un creuset fermé. Ce sont ces petites masses poreuses que l'on place dans un tube de porcelaine.

Lorsque l'on veut obtenir une plus grande quantité de chlorure de silicium, on remplace le tube de porcelaine par une cornue de grès C (fig. 265) d'un litre environ de capacité, et munie d'une tubulure *a*. On adapte dans cette tubulure un tube de porcelaine *b*, d'un petit diamètre, que l'on fait descendre jusqu'au fond de la cornue. C'est par ce tube que l'on fait arriver le courant de chlore sec. Au col de la cornue, on adapte une allonge, suivie d'un tube D en U,

que l'on maintient dans un mélange réfrigérant placé dans une cloche tubulée renversée. A la partie inférieure de ce tube en U, on

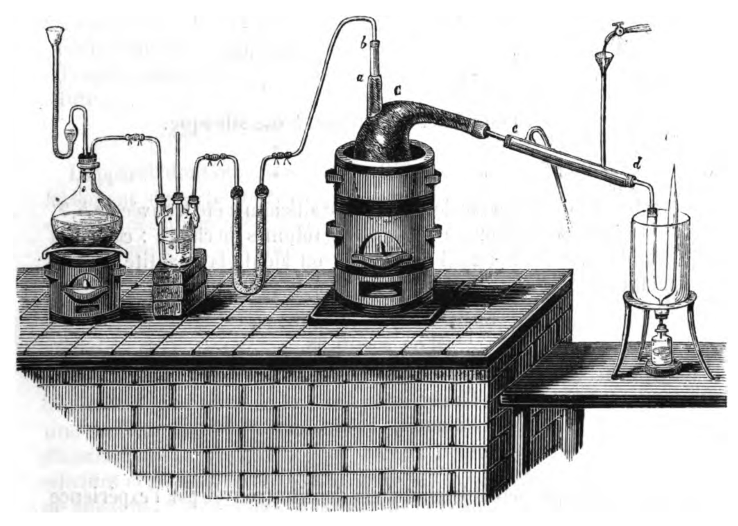


Fig. 265.

a soudé un tube droit qui traverse la tubulure de la cloche et se rend dans un flacon bien sec, où l'on recueille le chlorure de silicium liquéfié.

Le chlorure de silicium a une couleur jaune, due à un excès de chlore qu'il tient en dissolution, et dont on le prive en agitant le liquide avec un peu de mercure; il suffit ensuite de le distiller pour l'obtenir absolument pur.

Le chlorure de silicium est un liquide incolore, très-mobile, ayant une densité de 1,52. Il bout a 59°, et répand à l'air des fumées acides.

Au contact de l'eau, le chlorure de silicium se décompose en acide chlorhydrique et en acide silicique; ce chlorure correspond donc à l'acide silicique, l'oxygène de l'acide étant remplacé par une quantité équivalente de chlore. Nous avons utilisé cette réaction pour déduire la composition de l'acide silicique de l'analyse du chlorure de silicium, laquelle présente beauconp moins de difficultés que l'analyse

directe de l'acide silicique. Nous trouvons ainsi que le chlorure de silicium est composé de

Silicium...........	16,71
Chlore............	83,29
	100,00;

on écrira donc sa formule

$SiCl^3$	si l'on admet	SiO^3	pour l'acide silicique.
$SiCl^2$	»	SiO^2	»
$SiCl$	»	SiO	»

La densité de la vapeur de chlorure de silicium a été trouvée de 5,9. 1 volume de ce chlorure renferme 2 volumes de chlore : car, si, à a double densité $2 \times 2,44$ du chlore, on ajoute la quantité correspondante de silicium que l'on calcule par la proportion

$$83,29 : 16,71 :: 4,88 : x,$$
$$\text{d'où } x = 0,98,$$

on trouve

2 vol. Chlore............	4,88
Silicium...........	0,98
	5,86

qui ne diffère pas sensiblement de la densité trouvée par l'expérience pour le chlorure de silicium gazeux.

§ 245 *bis*. Il est probable qu'il existe une seconde combinaison du chlore avec le silicium : elle correspondrait au sesquioxyde Si^2O^3; mais on ne l'a obtenue jusqu'ici que combinée avec l'acide chlorhydrique et formant le composé $Si^2Cl^3 + 2HCl$. On l'obtient en chauffant, au rouge sombre, du silicium dans un courant de gaz acide chlorhydrique. C'est un liquide incolore, très-volatil, bouillant vers 40°, et répandant des fumées blanches à l'air. Il se décompose au contact de l'eau en produisant de l'acide chlorhydrique et du sesquioxyde de silicium hydraté $Si^2O^3 + 2HO$.

Le silicium, chauffé dans les gaz bromhydrique et iodhydrique, donne deux composés, $Si^2Br^3 + 2HBr$, $Si^2Io^3 + 2HIo$, analogues au précédent.

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC LE FLUOR.

Fluorure de silicium, $SiFl^3$.

§ 246. On obtient ce composé en chauffant ensemble, dans un ballon de verre, parties égales de spath fluor et de verre pilé avec 6 à

8 parties d'acide sulfurique très-concentré (voy. fig. 199, page 187). L'acide silicique du verre perd son oxygène, lequel oxyde le calcium du spath fluor; la chaux qui en résulte se combine avec l'acide sulfurique, et le fluor s'unit au silicium pour former du gaz fluorure de silicium. Si nous ne faisons intervenir le verre que par son acide silicique, nous pouvons représenter la réaction par l'équation suivante :

$$3CaFl + SiO^3 + 3SO^3 = 3(CaO.SO^3) + SiFl^3.$$

L'appareil dont on se sert pour cette opération doit avoir été préalablement desséché avec le plus grand soin, car le fluorure de silicium se décompose très-facilement au contact de l'eau.

Le fluorure de silicium est un gaz incolore, qu'il faut recueillir sur le mercure, l'eau le décomposant immédiatement. La densité de ce gaz est 3,57. Il répand au contact de l'air humide des fumées acides très-épaisses. Sa composition correspond à celle de l'acide silicique; sa formule est donc $SiFl^3$.

§ 247. Dans la décomposition du fluorure de silicium au contact de l'eau, il se dépose de la silice gélatineuse, et la liqueur renferme une combinaison acide particulière, que nous appelons *acide hydrofluosilicique*. La réaction a lieu entre 3 équivalents de fluorure de silicium et 3 équivalents d'eau. Mais des 3 équivalents de fluorure de silicium, 1 seul se décompose; il se produit 3 équivalents d'acide fluorhydrique qui se combinent avec les 2 équivalents de fluorure de silicium non décomposés, pour former l'acide hydrofluosilicique. La réaction est donc représentée par l'équation suivante :

$$3SiFl^3 + 3HO = 3HFl.2SiFl^3 + SiO^3.$$

La formule de l'acide hydrofluosilicique est, d'après cela,

$$3HFl.2SiFl^3.$$

Lorsqu'on sature l'acide hydrofluosilicique par une base, l'hydrogène de l'acide fluorhydrique est seul remplacé par une quantité équivalente du métal de la base : ainsi avec la potasse on a la réaction

$$3HFl.2SiFl^3 + 3KO = 3KFl.2SiFl^3 + 3HO.$$

L'hydrofluosilicate de potasse est donc un fluorure double de potassium et de silicium ayant pour formule

$$3KFl.2SiFl^3.$$

La silice à l'état gélatineux, qui se dépose pendant la décomposi-

tion du fluorure de silicium par l'eau, obstruerait promptement l'orifice du tube qui amène le gaz, si on le faisait plonger dans l'eau, et il pourrait en résulter une explosion. Aussi doit-on avoir soin de faire plonger le tube de plusieurs centimètres dans une couche de mercure (fig. 266) que l'on place dans le vase récipient avant d'y verser l'eau; de cette manière, le gaz ne rencontre pas de parois humides, et il ne se décompose qu'après avoir traversé la couche de mercure.



Fig. 266.

On peut également faire la préparation du fluorure de silicium dans une cornue de verre (fig. 267), dont on engage le col dans un ballon renfermant de l'eau et qui sert de récipient; mais il faut avoir soin de ne pas interposer de bouchon, afin de pouvoir faire tourner facilement le ballon autour du col de la cornue, et maintenir ses parois constamment mouillées. Le gaz fluorure de silicium, étant très-lourd, tombe sur la surface du liquide du récipient, et il se forme une pellicule de silice gélatineuse qui empêcherait bientôt l'action de l'eau si l'on n'avait pas soin de tourner souvent le ballon.



Fig. 267.

Lorsque l'on a décomposé une quantité convenable de fluorure de silicium, on filtre la liqueur à travers un linge, et l'on exprime fortement le résidu. Si l'on veut obtenir le liquide plus transparent, il faut le filtrer à travers du papier joseph; mais il reste presque toujours un peu de silice en suspension.

L'acide hydrofluosilicique dissous forme un liquide très-acide, qui se combine avec les bases en formant des fluorures doubles dont nous avons indiqué plus haut la composition. Quelques-unes de ces combinaisons sont insolubles, entre autres celle qu'il forme avec la potasse. Nous avons déjà utilisé cette propriété de l'acide hydrofluosilicique pour précipiter la potasse de ses dissolutions (§ 170).

Si l'on évapore complétement à sec la dissolution d'acide hydrofluosilicique avec la silice gélatineuse qui s'est déposée pendant sa préparation, toute la matière disparaît ; il se dégage de l'eau et du fluorure de silicium. Ainsi, sous l'influence de la chaleur, nous obtenons une réaction inverse de celle qui s'opère à froid entre le fluorure de silicium et l'eau : nous avons maintenant

$$3HFl.2SiFl^3 + SiO^3 = 3SiFl^3 + 3HO.$$

Si l'évaporation se fait dans un vase en verre, celui-ci n'est pas attaqué et conserve complétement sa transparence.

Si, au contraire, on évapore dans un vase de verre l'acide hydrofluosilicique seul, séparé par la filtration de la silice qui s'est déposée, la matière disparaît encore en entier, mais les parois du verre sont fortement attaquées, car elles ont dû céder l'acide silicique nécessaire à la transformation complète de l'acide hydrofluosilicique en fluorure de silicium.

Hydrogène silicé.

§ 247 *bis*. Le silicium paraît former avec l'hydrogène un composé gazeux qui s'enflamme spontanément à l'air ; mais on ne l'a obtenu jusqu'ici que mélangé avec une très-grande proportion d'hydrogène libre. Il se produit toutes les fois que l'on plonge, dans une dissolution aqueuse d'un chlorure alcalin, un barreau d'aluminium chargé de silicium, et qui est en communication avec le pôle positif d'une forte pile.

CARBONE.

Équivalent = 75,00.

§ 248. Le carbone présente les aspects les plus variés. On le trouve dans la nature parfaitement pur et cristallisé à l'état de diamant. Le diamant se rencontre dans des terrains d'alluvion provenant de la destruction de roches anciennes dont les débris ont été transportés par les eaux, et se sont amoncelés dans des vallées et des plaines qu'ils recouvrent sur de grandes étendues; les principaux terrains diamantifères sont situés dans l'Inde, l'île de Bornéo et le Brésil. Les diamants sont fort rares au milieu de ces détritus, et, pour les trouver, il faut laver et trier minutieusement de grandes masses de sables. Le diamant brut est ordinairement rugueux à sa surface, et faiblement translucide. Quelquefois sa forme cristalline est très-nette; ses cristaux appartiennent au système cristallin régulier; la forme primitive est l'octaèdre régulier (fig. 20); le plus souvent, l'octaèdre est modifié par des faces secondaires, et le cristal présente l'aspect de la figure 27, page 17. Les faces cristallines du diamant sont rarement planes, elles sont plus ou moins convexes; par suite, les arêtes sont elles-mêmes courbes. Cette courbure des surfaces est surtout prononcée dans des cristaux qui présentent l'aspect général de l'octaèdre régulier; mais ces cristaux étaient réellement, dans l'origine, des triakisoctaèdres (fig. 27), c'est-à-dire, des octaèdres dont les faces sont remplacées par des pyramides triangulaires très-surbaissées. Les arêtes de ces pyramides se sont effacées, souvent d'une manière complète, par le frottement que le cristal a éprouvé pendant son transport avec les sables d'alluvion, et il ne lui est plus resté que l'aspect général d'un octaèdre dont les faces sont convexes.

Le diamant est le plus souvent incolore, mais on le rencontre quelquefois aussi coloré en diverses nuances. Les couleurs les plus communes sont le jaune et le brun plus ou moins noir; on en trouve de bleus, de roses et de verts. La densité du diamant varie de 3,50 à 3,55.

Le diamant est le plus dur de tous les corps connus; il les raye tous sans exception; ses faces naturelles présentent plus de dureté que ses faces taillées. Cette propriété est assez générale dans les minéraux. Les vitriers emploient le diamant pour fendre le verre suivant des directions déterminées : ils prennent des éclats de diamants présentant des surfaces courbes naturelles, ils les montent à l'extrémité d'un manche dans le sens le plus convenable, et en forment un

tracelet. Pour séparer d'un carreau une bande d'une largeur déterminée, ils placent une règle sur la ligne suivant laquelle le verre doit être cassé, puis ils passent le diamant le long de la règle. Ils tracent ainsi, sur le verre, une ligne très-fine, qui rend le verre cassant suivant cette direction; tellement qu'il suffit d'appuyer, en porte à faux, sur les deux parties séparées par cette ligne, pour que le carreau se casse d'une manière nette.

Le diamant ne peut être taillé qu'au moyen de sa propre poussière. On commence par le dégrossir en frottant deux diamants bruts l'un contre l'autre; il s'en détache une poudre très-fine que l'on recueille avec le plus grand soin. On donne ainsi au diamant l'ébauche de la forme qu'il doit avoir. Pour achever de lui donner cette forme et pour le polir, on le scelle à l'étain dans une coquille en cuivre maintenue dans une tenaille en acier. On l'use sur une plate-forme en acier doux, sur laquelle on a répandu un peu de poussière de diamant et de l'huile d'olive; on donne à cette plate-forme horizontale un mouvement de rotation très-rapide autour de son centre. On présente ainsi successivement le diamant sur toutes les faces à tailler. Les diamants bruts de rebut sont pilés dans un mortier d'acier, et leur poussière est employée pour tailler les diamants de choix.

Le diamant étant du carbone pur, cristallisé, on a fait, dans l'espoir d'en obtenir, un grand nombre de tentatives pour opérer la cristallisation artificielle du carbone; mais ces tentatives ont toutes été infructueuses. Le carbone est complétement infusible aux plus hautes températures que nous puissions produire dans nos fourneaux, de sorte que l'on ne peut pas espérer de le faire cristalliser par voie de fusion. D'un autre côté, nous ne connaissons aucun dissolvant de ce corps, on ne peut donc pas le faire cristalliser par voie de dissolution. La fonte de fer peut, à la vérité, lorsqu'elle est liquide à une très-haute température, dissoudre une proportion de carbone plus grande que celle qu'elle peut retenir à une température plus basse : elle en abandonne donc, pendant le refroidissement, une portion qui affecte des formes cristallines. Mais ce sont des lames noires très-brillantes, souvent assez larges, et qui ne présentent aucune ressemblance avec le diamant. On donne à ce carbone cristallin le nom de *graphite*.

Le diamant, placé entre les deux cônes de charbon d'une forte pile, se trouve porté à une température excessivement élevée, et devient tellement incandescent, que l'œil ne peut en supporter l'éclat. Mais, si on l'observe à travers un verre noirci à la flamme d'une chandelle, on voit qu'il se boursoufle considérablement, et se par-

tage en plusieurs fragments. Après le refroidissement, la matière a complétement changé d'aspect ; elle est devenue d'un gris métallique, friable, et ressemble en tout point au coke provenant des houilles grasses. Cette expérience semble prouver qu'une haute température n'est pas favorable à l'existence du carbone sous l'état de diamant, et que la formation du diamant n'a pas eu lieu à une température très-élevée.

§ 249. La nature nous présente aussi le carbone à un état cristallin tout à fait différent du diamant, sous la forme de petites paillettes très-minces d'un gris métallique. Ces paillettes, souvent extrêmement petites, sont agrégées les unes aux autres ; elles forment des masses brillantes qui se coupent facilement au couteau, et laissent des traces d'un gris de plomb sur le papier. C'est la matière connue dans les arts sous le nom de *plombagine*, et avec laquelle on fait les crayons.

Les matières organiques sont, comme nous l'avons déjà dit plusieurs fois, des composés de carbone, hydrogène, oxygène et azote. Quand on les soumet à une haute température, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et une partie du carbone se dégagent à l'état de combinaisons volatiles, et une portion du carbone reste comme résidu. Ce carbone présente alors des aspects très-différents, suivant la nature de la matière organique. Ainsi, si l'on calcine une branche de bois, le charbon qui reste est noir et présente dans sa cassure la structure du bois qui lui a donné naissance. Si l'on calcine du sucre ou une matière animale, il reste un charbon extrêmement léger, noir, brillant, boursouflé, qui présente l'aspect d'une matière qui a subi la fusion. Mais ce n'est pas le charbon qui a été fondu ; c'est la matière organique qui, commençant à fondre sous la première impression de la chaleur, est devenue de plus en plus pâteuse à mesure que la décomposition avançait, et s'est boursouflée par le dégagement des gaz qui la traversaient.

La houille ou charbon de terre, calcinée à l'abri du contact de l'air, donne un charbon que l'on appelle *coke*, et qui présente aussi des apparences très-différentes suivant la qualité de la houille. Les houilles grasses éprouvent un commencement de fusion avant de se décomposer, et donnent un charbon boursouflé d'un gris métallique brillant. Les anthracites, qui ne perdent qu'une très-petite fraction de leur poids à la calcination, donnent un charbon qui présente la forme et souvent l'aspect du fragment d'anthracite qui lui a donné naissance.

Certaines matières organiques, en brûlant dans l'air, n'éprouvent qu'une combustion incomplète. Elles brûlent avec une flamme *fuli-*

gineuse qui dépose du charbon sous la forme d'uue poussière noire extrêmement fine. On obtient un dépôt de cette espèce, quand on place une plaque de verre dans la partie supérieure de la flamme d'une chandelle. Ce charbon pulvérulent porte dans les arts le nom de *noir de fumée*. On le prépare ordinairement en brûlant des résines ou du goudron. L'appareil dont on se sert se compose d'une chambre cylindrique en maçonnerie, dans laquelle peut se mouvoir un cône en tôle percé d'un trou à son sommet et qui sert de cheminée pendant l'opération. Les murs de la chambre sont tapissés de toiles grossières qui facilitent le dépôt des flocons de noir de fumée. Une marmite en fonte contenant la résine est chauffée dans un fourneau extérieur; on enflamme les vapeurs qui se dégagent de cette marmite, et on règle convenablement l'entrée de l'air par les ouvreaux. La combustion incomplète des vapeurs combustibles donne lieu à une quantité considérable de noir de fumée qui se dépose dans l'intérieur du cône en tôle, et principalement sur les parois de la chambre. Lorsque l'opération est terminée, on descend le cône; celui-ci a un diamètre tel qu'il remplit exactement la chambre, de sorte qu'en descendant il racle les parois, et fait tomber sur le sol tout le noir de fumée.

Le noir de fumée ainsi obtenu est toujours mélangé de matières huileuses: quand on veut l'employer comme charbon dans les laboratoires, on est obligé de le calciner à l'abri de l'air dans un creuset.

Le carbone, dans ces divers états, présente des propriétés physiques très-différentes; sa densité varie dans des limites étendues : en effet,

La densité du diamant est..	3,50
Celle du graphite naturel............	2,20
Celle du coke pulvérisé varie de.	1,60 à 2,00

Le charbon de bois présente des densités très-variables, par suite de sa porosité. Le charbon de bois paraît, au premier abord, plus léger que l'eau, car il nage à la surface de ce liquide; mais il est facile de reconnaître que cette propriété tient à ce qu'il est percé de vides dans lesquels l'eau ne peut pas pénétrer. Si on le pulvérise, sa poussière tombe au fond de l'eau.

Le charbon ordinaire est mauvais conducteur de la chaleur; on peut en allumer un morceau par un bout, et le tenir dans les doigts, très-près de la partie incandescente, sans éprouver une sensation notable de chaleur. Le charbon de bois ordinaire est aussi un très-mauvais conducteur de l'électricité; il devient, au contraire, bon

conducteur quand il a été soumis à une calcination vive. Ainsi la braise, c'est-à-dire le charbon qui a été incomplétement brûlé dans nos foyers, est assez bon conducteur de l'électricité pour que l'on ait pris l'habitude d'en entourer l'extrémité des tiges des paratonnerres, afin de faciliter l'écoulement de l'électricité dans le sol.

Le charbon placé entre les pôles d'une pile de 500 à 600 éléments acquiert une température assez élevée pour fondre et donner des vapeurs très-sensibles. Toutes les variétés de charbon se transforment ainsi en un coke graphiteux.

§ 250. Les variétés de charbon qui sont très-poreuses présentent des propriétés d'absorption très-remarquables, dont on a tiré un grand parti dans les arts. Si l'on prend avec une pince, dans un foyer, un charbon incandescent, qu'on le plonge dans une cuve à mercure pour l'éteindre à l'abri du contact de l'air, et que, sans le sortir du mercure, on le fasse passer dans une cloche renfermant un gaz, une proportion notable de ce gaz est absorbée. Cette proportion varie beaucoup, suivant la nature du gaz et celle du charbon. Une mesure de charbon de bois de buis absorbe 35 mesures de gaz acide carbonique, et 90 mesures de gaz ammoniac.

Si l'on introduit, dans une cloche remplie de gaz oxygène, un charbon poreux qui a séjourné pendant quelque temps dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré, et qui, par suite, a condensé une grande quantité de ce gaz, le charbon s'échauffe, du soufre se sépare, et il se forme de l'eau et du gaz sulfureux. Quelquefois la combustion est tellement subite, qu'il se fait une explosion. Des phénomènes semblables se manifestent avec d'autres gaz combustibles.

Le charbon absorbe de même les matières colorantes en dissolution dans l'eau. Si l'on agite, pendant quelques minutes, du vin rouge avec certains charbons poreux réduits en poudre, il perd complétement sa couleur et passe incolore à la filtration. Le charbon absorbe également beaucoup de matières odorantes; ainsi des eaux croupies, répandant une odeur infecte, perdent cette odeur au contact du charbon. C'est pour utiliser cette propriété que l'on a soin de carboniser légèrement à l'intérieur les parois des tonneaux dans lesquels on conserve l'eau douce à la mer. De même on rend potables les eaux corrompues des mares en les faisant filtrer lentement à travers une certaine épaisseur de charbon de bois concassé. L'eau, au contact du charbon, perd en grande partie l'air qu'elle tenait en dissolution; et, pour rendre cette eau salubre, il est nécessaire de l'aérer de nouveau, en l'agitant pendant quelque temps au contact de l'air.

Les diverses espèces de charbon ont des pouvoirs absorbants très-différents. Nuls dans le graphite et dans les charbons de houille, ces

pouvoirs sont très-marqués dans les charbons de bois, où ils ont d'autant plus de puissance que les pores de ces charbons sont plus nombreux. Mais c'est le charbon qui provient de la calcination des os qui présente ce pouvoir au plus haut degré. En calcinant les os dans des vases clos, on carbonise la matière animale qu'ils renferment, et l'on obtient un charbon extrêmement poreux, mélangé avec la matière terreuse des os. Ce charbon est appelé dans les arts *charbon animal* ou *noir animal*. On calcine les os dans de grands cylindres en fonte, placés horizontalement dans un fourneau et portant à l'une de leurs extrémités un tuyau, que l'on met en communication avec des appareils réfrigérants, dans lesquels se condensent des produits ammoniacaux dont on tire parti. Lorsque la calcination est complète, on retire le charbon, on l'éteint dans un étouffoir, et on le réduit dans des moulins en poudre plus ou moins grossière.

§ 251. Le carbone brûle dans l'air et se change en un gaz qui est l'acide carbonique. Sa combustion dans l'oxygène est beaucoup plus vive. On fixe le charbon à l'extrémité d'un fil de platine, on l'allume à la flamme d'une lampe à alcool, que l'on dirige avec un chalumeau, et on le plonge rapidement dans un flacon plein d'oxygène, où il continue de brûler avec un très-grand éclat. Il est facile de reconnaître qu'il s'est formé dans la combustion un gaz acide; car, si l'on verse dans le flacon une petite quantité de teinture bleue de tournesol, celle-ci devient rouge. Si l'on y verse de l'eau de chaux, cette eau devient laiteuse, et donne un précipité de carbonate de chaux.

Les diverses espèces de charbon sont d'autant moins combustibles qu'elles sont plus denses. Ainsi le charbon de bois brûle dans l'air; le coke compacte, principalement celui de l'anthracite, ne brûle que dans un courant d'air très-rapide, tel que celui qui est produit par un soufflet; le graphite et le diamant, chauffés jusqu'à l'incandescence, ne continuent pas à brûler dans l'air, mais la combustion continue dans l'oxygène. On fixe un petit diamant sur un bout de tuyau de pipe, attaché lui-même à un fil de fer recourbé; on chauffe fortement le diamant au chalumeau (le mieux est d'employer le chalumeau à gaz oxygène), et, quand il est bien incandescent, on le plonge rapidement dans le flacon plein de gaz oxygène; il continue alors de brûler jusqu'à ce qu'il soit entièrement consumé. Il est facile de reconnaître, au moyen de l'eau de chaux, qu'il s'est formé de l'acide carbonique, comme dans la combustion du charbon ordinaire.

Le charbon a une très-grande affinité pour l'oxygène; il est d'ailleurs complétement fixe à la température la plus élevée de nos four-

neaux ; ces propriétés en font un corps *réducteur* très-précieux qui enlève l'oxygène à presque tous les autres corps; on l'emploie presque exclusivement dans les arts métallurgiques pour *réduire* les oxydes métalliques.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE.

§ 252. Le carbone forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons ; nous n'étudierons que les trois combinaisons les plus importantes.

1° L'acide carbonique.... CO^2
2° L'oxyde de carbone.... CO
3° L'acide oxalique....... C^2O^3.

Les deux premières sont gazeuses à la température ordinaire; la troisième n'a pas été obtenue isolée, on ne la connaît qu'en combinaison avec l'eau ou avec les bases.

Acide carbonique, CO^2.

§ 253. Lorsque le carbone brûle librement dans l'air ou dans l'oxygène, il se change en acide carbonique. Mais le procédé le plus simple pour obtenir le gaz acide carbonique, et en aussi grande quantité que l'on veut, consiste à attaquer par un acide fort le carbonate de chaux, qui se trouve très-répandu dans la nature. Notre pierre calcaire ordinaire, la craie, le marbre, les tests des coquillages sont formés essentiellement de carbonate de chaux; le marbre statuaire est du carbonate de chaux très-pur.

Pour préparer l'acide carbonique, on met des fragments de marbre dans un flacon A à deux tubulures (fig. 268), et l'on verse dessus une certaine quantité d'eau : on agite le flacon pendant quelques instants, afin de chasser par l'eau les bulles d'air qui restent adhérentes aux fragments de marbre. A l'une des tubulures, *a*, on adapte un tube abducteur pour recueillir le gaz, et dans l'autre, *b*, on fixe un tube plus large surmonté d'un entonnoir, et qui descend jusque près du fond du flacon. C'est par ce dernier

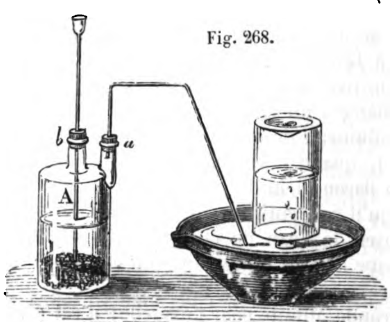


Fig. 268.

tube que l'on verse l'acide chlorhydrique. Aussitôt que cet acide arrive au contact du marbre, il se manifeste une effervescence très-vive produite par le dégagement du gaz acide carbonique.

La réaction est représentée par l'équation suivante :

$$CaO.CO^2 + HCl = CaCl + HO + CO^2.$$

Ainsi il se forme : de l'acide carbonique qui se dégage sous forme de gaz, et que l'on peut recueillir sur l'eau ou sur le mercure; du chlorure de calcium qui se dissout dans l'eau du flacon; enfin, de l'eau qui reste mêlée avec celle que le flacon renferme déjà. Il est nécessaire de laisser perdre une proportion assez considérable de gaz, avant de le recueillir, si l'on veut avoir de l'acide carbonique pur; car il faut que le gaz, qui se dégage incessamment, chasse l'air renfermé dans la partie supérieure de l'appareil, ainsi que celui qui est logé dans les interstices du carbonate de chaux. Le gaz acide carbonique est pur lorsqu'il s'absorbe complétement par une dissolution de potasse. On ajoute l'acide chlorhydrique par petites portions, au moyen du tube à entonnoir, et seulement lorsque l'effervescence produite par la portion versée précédemment s'affaiblit.

On peut remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique; la réaction est alors représentée par la formule suivante :

$$CaO.CO^2 + SO^3 = CO^2 + CaO.SO^3.$$

Il se forme donc, dans ce cas, de l'acide carbonique et du sulfate de chaux. Ce sulfate de chaux est très-peu soluble dans l'eau; la plus grande partie s'en dépose sous la forme de très-petites lamelles cristallines, qui ne tardent pas à empêcher le contact de l'acide sulfurique avec les fragments de marbre, et la réaction devient difficile. Cet inconvénient ne se présente pas quand on emploie l'acide chlorhydrique, parce que le chlorure de calcium est éminemment soluble dans l'eau, et qu'il laisse les fragments de marbre librement exposés à l'action de la liqueur acide.

§ 253 *bis*. L'acide carbonique est un gaz incolore, à peu près sans odeur; il possède une légère saveur aigrelette. Sa densité est plus grande que celle de l'air; à 0° et sous la pression de $0^m,760$ elle est de 1,529. Un litre de ce gaz pèse dans les mêmes circonstances $1^{gr},977$.

Le gaz acide carbonique se liquéfie sous une pression de 36 atmosphères, lorsqu'il est à la température de 0°. A la température de — 10°, il suffit d'une pression de 27 atmosphères; et à la tempé-

rature de — 30°, que l'on obtient facilement au moyen d'un mélange de chlorure de calcium cristallisé et de glace, une pression de 18 atmosphères en opère la liquéfaction. Lorsque la température est supérieure à celle de la glace fondante, il faut une pression plus considérable ; ainsi, à la température de + 30°, l'acide carbonique ne se liquéfie que sous la pression de 73 atmosphères.

L'acide carbonique forme un liquide incolore très-mobile ; il est remarquable par sa grande dilatabilité, car son coefficient de dilatation, lequel change beaucoup avec la température, est plus grand que celui de l'air atmosphérique, et ce dernier coefficient surpasse beaucoup les coefficients de dilatation de tous les liquides que nous avons occasion d'examiner à la température ordinaire.

La densité de l'acide carbonique liquide, rapportée à celle de l'eau à 0°, est de 0,98 à — 8°, et 0,72 à + 27°.

L'acide carbonique liquide se solidifie vers — 70°, il forme alors une masse vitreuse parfaitement transparente.

L'acide carbonique est notablement soluble dans l'eau ; ce liquide en dissout environ son volume à la température ordinaire. Cette solubilité n'est cependant pas assez grande pour qu'on ne puisse pas recueillir ce gaz sur l'eau pour les expériences ordinaires ; mais, dans les expériences précises, il est préférable de le recueillir sur le mercure.

La quantité d'acide carbonique qui se dissout dans l'eau à une même température augmente avec la pression à laquelle le gaz est soumis. On a remarqué qu'un *même volume* d'eau dissout sensiblement le *même volume* de gaz acide carbonique, quelle que soit la densité du gaz ; en d'autres termes, quelle que soit la pression à laquelle le gaz soit soumis. Ainsi un litre d'eau dissout toujours à peu près un litre de gaz acide carbonique, sous les pressions de 1, 2, 3...... 10 atmosphères ; mais, comme les densités du gaz sont, dans ce cas, à peu près comme 1 : 2 : 3 : ..... : 10, les poids d'acide carbonique dissous seront dans les mêmes rapports de 1 : 2 : 3 : ..... : 10.

La dissolution d'acide carbonique rougit la teinture bleue du tournesol, mais seulement à la manière des acides faibles ; elle ne produit que le rouge vineux.

L'acide carbonique éteint les corps en combustion ; une allumette enflammée s'éteint immédiatement lorsqu'on la plonge dans ce gaz. L'acide carbonique n'entretient pas non plus la respiration : un animal plongé dans ce gaz périt promptement par asphyxie. Cet acide n'exerce cependant pas une action délétère sur les organes, car il peut exister en proportions assez considérables dans l'air, sans que

les animaux en soient gravement incommodés, pourvu qu'ils y trouvent la quantité d'oxygène suffisante pour entretenir la respiration. Comme l'acide carbonique a une densité beaucoup plus grande que celle de l'air, on peut verser ce gaz d'une cloche dans une autre, au milieu de l'air, comme on le ferait pour un liquide, pourvu toutefois que l'air extérieur ne soit pas agité. A cet effet, on prend deux cloches A et B (fig. 269), aussi égales que possible; on remplit la cloche A de gaz acide carbonique sur une cuve à eau; on bouche sous l'eau l'ouverture de cette cloche avec la main et on l'enlève. Un aide présente la cloche B pleine d'air, et on y verse l'acide carbonique de la cloche A, comme le montre la figure. On reconnaît d'ailleurs que le transvasement a eu lieu, car une allumette enflammée continue à brûler dans la cloche A, tandis qu'elle s'éteint dans la cloche B.

Fig. 269.

L'acide carbonique se forme dans un grand nombre de circonstances; c'est le produit constant de la combustion dans nos cheminées; il s'en développe de grandes quantités dans la respiration des animaux; toutes les matières organiques, abandonnées à elles-mêmes dans l'air humide, se détruisent par la fermentation et dégagent de l'acide carbonique en abondance. Enfin, les volcans en activité lancent constamment dans l'atmosphère des torrents d'acide carbonique. Le gaz acide carbonique se dégage même, par des fissures, dans beaucoup de localités qui ne présentent pas d'éruptions ignées, mais qui ont été tourmentées anciennement par des convulsions volcaniques. Les sources qui, dans ces localités, sortent de terre, renferment de l'acide carbonique en dissolution, et leurs eaux sont effervescentes lorsqu'elles arrivent à la surface. On appelle ces eaux des *eaux gazeuses*.

On fabrique maintenant des eaux gazeuses artificielles; il suffit de saturer l'eau ordinaire de gaz acide carbonique sous une forte pression, et de faire rendre ces eaux immédiatement dans des cruches ou dans des bouteilles que l'on bouche hermétiquement, afin que le gaz acide carbonique ne puisse pas se dégager.

Si l'eau a été saturée sous la pression de 10 atmosphères, elle renferme une quantité d'acide carbonique dix fois plus grande que si la saturation avait eu lieu sous la pression d'une seule atmosphère. Une portion considérable de gaz dissous se dégagera donc quand on ver-

sera l'eau gazeuse dans un verre. Si on laisse cette eau séjourner à l'air, elle ne tarde pas à perdre complétement son acide carbonique, et repasse à l'état d'eau ordinaire. Cette circonstance est une conséquence naturelle de la loi de la dissolution des gaz dans l'eau, loi développée au § 81. Nous avons vu que l'eau dissolvait un volume sensiblement égal au sien de gaz acide carbonique, le gaz dissous ayant la même densité que le gaz acide carbonique de l'atmosphère qui presse sur ce liquide. Or, lorsque la dissolution est exposée à l'air libre, la densité de l'acide carbonique qui entre dans la constitution de l'atmosphère qui presse sur ce liquide est excessivement petite et pour ainsi dire nulle; l'acide carbonique de la dissolution devra donc se dégager jusqu'à ce qu'il ait une densité égale, c'est-à-dire qu'il devra se dégager à peu près complétement.

On trouve aujourd'hui dans le commerce des appareils en grès, ou en verre épais, à l'aide desquels chacun peut, au moment même, préparer son eau gazeuse. L'un de ces appareils consiste en une bouteille de grès (fig. 269 *a*, et 269 *b*) à deux compartiments superposés A, B: le gaz carbonique prend naissance dans le compartiment inférieur A (fig. 269 *b*), passe par un canal capillaire *ab*, ménagé dans l'épaisseur de la paroi, et se rend dans le compartiment supérieur B, où il arrive en contact avec l'eau qui doit en être saturée. Une tubulure *o*, fermée par un écrou, sert à introduire les matières destinées à la production du gaz. Une seconde tubulure *u* reçoit un bouchon métallique à soupape, se vissant sur cette tubulure, et qui se termine par un tube *ui* qui descend jusque vers le fond du compartiment B. La soupape s'ouvre de dehors en dedans lorsqu'on exerce une pression sur le piston *p*.

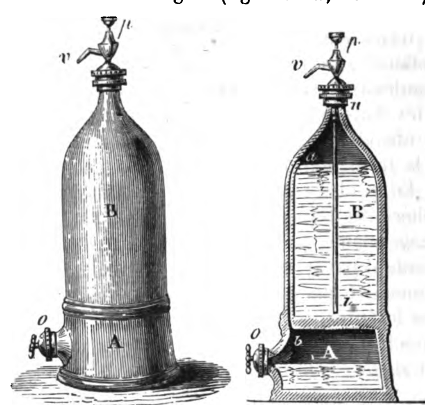


Fig. 269 *a*. Fig. 269 *b*.

Le bouchon *u* étant ôté, et le compartiment B rempli d'eau, on fait couler environ un demi-verre d'eau, que l'on verse dans le compartiment A par la tubulure *o*; on adapte hermétiquement le bouchon *u*;

enfin, on introduit dans le compartiment A 16 gr. de bicarbonate de soude et 14 gr. d'acide tartrique; après quoi l'on bouche l'orifice *o*. On agite l'appareil; l'acide tartrique décompose le bicarbonate de soude; l'acide carbonique, devenu libre, passe par le canal *ab* dans le compartiment B, où il se dissout dans l'eau contenue. Le gaz resté libre formant une pression de plusieurs atmosphères dans le vase, si l'on applique le doigt sur le petit piston *p*, on ouvre la soupape du bouchon *u*, l'eau gazeuse s'échappe avec force de l'orifice *v*, et peut être recueillie dans un verre.

Si l'on verse de l'eau gazeuse dans un verre, on voit que les bulles de gaz partent des parois, et surtout du fond lorsque celui-ci est plus rugueux. Si l'on vient à projeter dans le liquide un corps qui présente beaucoup d'aspérités, tel qu'un morceau de pain, il se fait une effervescence très-vive de gaz autour de ce corps. La raison de ce phénomène est la suivante : chaque molécule d'acide carbonique en dissolution est retenue par les molécules d'eau voisines qui, dans l'intérieur du liquide ou même à une distance sensible des parois, sont disposées uniformément autour de la molécule d'acide. Mais, immédiatement au contact de la paroi, la molécule d'acide n'est retenue en dissolution que par les molécules aqueuses qui se trouvent d'un côté, et, de l'autre côté, par la surface de la paroi du vase. Or on conçoit que cette paroi peut retenir la molécule d'acide carbonique avec beaucoup moins de force que les particules d'eau dont elle tient la place. Les molécules d'acide carbonique, placées contre la paroi, prendront donc les premières l'état gazeux. Mais, si un certain nombre de ces molécules se sont réunies pour former une petite bulle gazeuse, cette bulle, en traversant le liquide, grossira nécessairement en enlevant les molécules d'acide carbonique partout où elle passera. Car, si nous arrêtons, par la pensée, la bulle de gaz en une quelconque de ses positions, il est clair que les molécules d'acide carbonique dissous qui se trouvent immédiatement sur la paroi de la bulle, n'étant retenues que par la moitié des particules d'eau qui retiennent les molécules d'acide carbonique dissous dans les autres parties du liquide, se dégageront plus facilement que celles-ci.

Dans les localités où le gaz acide carbonique se dégage en abondance des fissures du sol, il arrive souvent qu'il s'accumule dans les lieux déprimés, dans des excavations naturelles, et dans des grottes où l'air ne se renouvelle pas facilement; il forme ainsi, à la surface du sol, une nappe invisible, plus ou moins épaisse, dans laquelle périssent les animaux qui s'y arrêtent trop longtemps. La fameuse *grotte du chien*, dans les environs de Naples, présente un phénomène

de cette nature. Les hommes peuvent s'y promener sans danger: tandis qu'un chien, dont la tête est beaucoup plus voisine du sol, tombe bientôt asphyxié.

§ 254. On a employé, dans ces dernières années, l'acide carbonique liquide pour produire des froids considérables, dont on s'est servi pour liquéfier et même solidifier beaucoup de substances gazeuses. Mais, pour arriver à ce résultat, il a fallu imaginer des procédés qui permissent d'obtenir l'acide carbonique liquide en grande quantité.

L'appareil employé pour cet usage se compose de deux parties :

1° Le *générateur*, dans lequel on produit l'acide carbonique liquide:

2° Le *recipient*, dans lequel on fait passer l'acide carbonique, par voie de distillation, de manière à le séparer des autres produits de la réaction, et dans lequel on accumule d'ailleurs les produits de plusieurs opérations successives.

L'acide carbonique liquide s'obtient en décomposant, dans le générateur, le bicarbonate de soude par l'acide sulfurique. Les premières parties d'acide carbonique dégagées prennent l'état gazeux : mais bientôt, la pression devient assez considérable pour que l'acide carbonique se liquéfie.

Le générateur est un vase hermétiquement fermé ; il consistait primitivement en un cylindre de fonte de fer très-épais. Mais la fonte est un métal dangereux à employer pour les pièces qui ont besoin d'une grande résistance : un accident terrible, produit par l'explosion d'un de ces cylindres, en a fait proscrire l'emploi.

Le générateur, tel qu'on le construit actuellement, est une chaudière cylindrique en plomb (fig. 270), recouverte de cuivre rouge et renforcée par des cercles et des barres de fer forgé. Sa capacité est de 6 à 7 litres. Le cylindre de cuivre qui enveloppe le vase en plomb lui est exactement appliqué dans toutes ses parties. Les deux fonds sont renforcés par deux plaques de fer, reliées entre elles par des barres de même métal.

Le générateur est suspendu entre les deux pointes *f*, *f'* d'un support en fonte.

La construction du récipient (fig. 271) est semblable à celle du générateur.

L'ouverture O du générateur est fermée par un bouchon à vis *k*, percé suivant son axe et muni d'un robinet *r*. On manœuvre ce bouchon avec un double manche *mn*. Un anneau de plomb, comprimé dans une double gorge qui existe sur le générateur et sur le bouchon, rend la fermeture hermétique.

Le récipient B porte une ouverture *i* sur son arête supérieure:

on y engage un tube de cuivre qui descend presque jusqu'au fond du récipient, et qui porte au dehors un robinet *r'*.

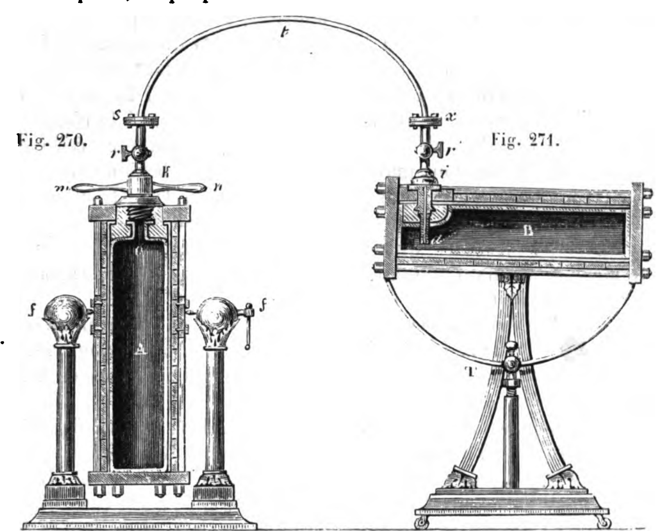


Fig. 270. Fig. 271.

On peut établir la communication entre le récipient et le générateur, au moyen d'un tube de cuivre *stx* fixé sur les tubulures *s* et *x*, à l'aide de deux brides et d'un joint au minium.

Pour faire une préparation d'acide carbonique liquide, on enlève le bouchon *k* et l'on introduit dans le générateur 1800 grammes de bicarbonate de soude, 4 ½ litres d'eau à 35 ou 40°, et un vase cylindrique *uv* (fig. 272) en cuivre, contenant 1000 grammes d'acide sulfurique concentré. Ce cylindre vient se placer dans l'axe du générateur, et, tant qu'il reste vertical, l'acide sulfurique n'arrive pas en contact avec le bicarbonate de soude.

On remet le bouchon *k* en place, le robinet *r* étant fermé. En inclinant le générateur jusqu'à lui faire dépasser l'horizontale, on fait couler l'acide sulfurique renfermé dans le tube de cuivre, et la réaction commence aussitôt. On fait osciller un certain nombre de fois le générateur autour de son axe pour mélanger les matières.

u v

Fig. 272.

Au bout de dix minutes, on peut faire passer l'acide carbonique dans le récipient. A cet effet, on établit la communication entre le

générateur et le récipient, au moyen du tube *stx;* on ouvre les robinets *r* et *r'*; l'acide carbonique du générateur distille immédiatement, et vient se condenser de nouveau, à l'état liquide, dans le récipient. Cette distillation a lieu en vertu de la différence de température qui existe entre le générateur et le récipient. La température du générateur n'est pas inférieure à 30°; ainsi la tension de l'acide carbonique y est d'environ 75 atmosphères. Si le récipient présente la température de 15°, que je supposerai être celle du laboratoire, la tension maximum de l'acide carbonique n'étant, pour cette température, que de 50 atmosphères, la distillation devra avoir lieu, en vertu de la différence de pression $75 - 50 = 25$ atmosphères, c'est-à-dire qu'elle sera extrêmement rapide. Il suffit, en effet, de moins d'une minute pour faire passer l'acide carbonique du générateur dans le récipient.

On procède alors à une nouvelle préparation d'acide carbonique que l'on fait passer dans le récipient. On recommence cette opération cinq ou six fois, de façon à accumuler dans le récipient environ 2 litres d'acide carbonique liquide.

Le récipient est alors rempli aux deux tiers d'acide carbonique liquide, surmonté d'une atmosphère gazeuse exerçant une pression de 50 atmosphères, si la température du laboratoire est de 15°. Il est clair que, si l'on ouvre le robinet *r'* du récipient, l'acide carbonique liquide sera projeté avec force hors du vase. Mais, si ce liquide est lancé dans l'air extérieur, il prendra immédiatement l'état gazeux, en produisant un nuage blanc sur son passage. Il régnera nécessairement dans ce courant gazeux un froid considérable. Si l'on dirige le jet d'acide carbonique liquide dans un flacon, ou mieux, dans une boite métallique très-mince, une grande partie de l'acide carbonique se volatilisera, en enlevant la chaleur nécessaire pour son changement d'état aux parois du vase et à la portion d'acide carbonique restée liquide; la température s'abaissera alors au-dessous de —70°, l'acide carbonique deviendra solide et se condensera sous la forme d'une neige blanche floconneuse.

L'acide carbonique peut être conservé sous cette forme neigeuse plus longtemps qu'à l'état liquide; l'évaporation en est très-lente, à cause de la mauvaise conductibilité de la matière; un thermomètre à air enveloppé de cette neige d'acide carbonique qui s'évapore librement à l'air descend à — 78°. Un flocon d'acide carbonique neigeux peut être placé sur la main sans que l'on éprouve une sensation de froid très-considérable, parce que l'acide solide est constamment isolé de la main par un courant d'acide gazeux qui se dégage incessamment et empêche le contact; mais, si l'on

vient à comprimer le flocon entre les doigts, on éprouve une sensation très-douloureuse, semblable à celle que produit un corps chaud, et la peau est désorganisée comme elle le serait par une brûlure.

Les figures 273 et 274 représentent la boîte métallique ordinairement employée pour recueillir l'acide carbonique solide. Elle se compose de deux parties *abcd*, *a'b'c'd'* (fig. 273), qui peuvent être réunies et séparées facilement. La partie *abcd* porte une tubulure *t* dans laquelle on engage le petit tube *u* (fig. 275), qui a été préalablement fixé sur la pièce *x* du récipient (fig. 271). En ouvrant le robinet *r'*, un jet d'acide carbonique liquide pénètre dans la boîte presque tangentiellement au contour de cette boîte; il rencontre une languette *m* disposée de manière à produire un mouvement gyratoire, une partie de l'acide liquide se réduit en gaz, lequel, après avoir tourné dans la boîte, s'échappe par les tubulures centrales *cd*, *c'd'*; le reste de l'acide carbonique se solidifie sous forme d'une neige blanche que l'on retire en ouvrant la boîte. Les tubulures *cd*, *c'd'*, sont enveloppées de deux tubes concentriques recouverts de drap, afin qu'on puisse les tenir dans la main sans éprouver une trop vive sensation de froid.

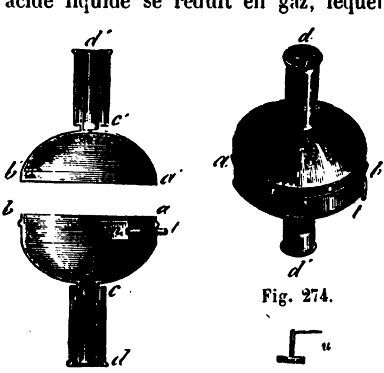
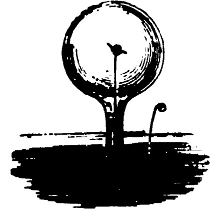


Fig. 273. Fig. 274. Fig. 275.

Si l'on verse sur l'acide carbonique neigeux un liquide qui ne se combine pas chimiquement avec lui et qui ne se congèle pas à une très-basse température, l'évaporation de cet acide devient plus rapide, parce que le liquide interposé augmente considérablement la conductibilité, et l'on obtient un mélange réfrigérant extrêmement énergique qui refroidit rapidement les corps que l'on y plonge, sans abaisser toutefois leur température notablement plus que l'acide carbonique solide tout seul. Si ce mélange est placé sous le récipient de la machine pneumatique, et que l'on hâte l'évaporation en faisant le vide, la température descend jusqu'à — 100°.

On emploie ordinairement l'éther pour le mélanger avec l'acide carbonique neigeux. Au moyen de cette pâte frigorifique d'acide car-

bonique et d'éther on peut congeler 1 kilogramme de mercure en quelques minutes, et, si l'on y plonge un tube hermétiquement fermé, contenant de l'acide carbonique liquide, celui-ci se congèle en une masse vitreuse d'une transparence parfaite.


Fig. 276.

§ 255. Il est facile d'obtenir, approximativement, la composition de l'acide carbonique par l'expérience suivante : on remplit d'oxygène, sur une cuve à mercure, un ballon de 1 litre environ de capacité; on le retourne et on le place dans la position représentée par la figure 276. On fait entrer dans ce ballon un petit fragment de charbon fixé à l'extrémité d'un gros fil de platine; puis, au moyen d'une forte lentille ou d'un miroir ardent, on concentre les rayons solaires sur ce fragment de charbon. Celui-ci prend feu et brûle en se changeant en acide carbonique. Lorsque la combustion est achevée, on laisse le gaz revenir à la température primitive et l'on reconnaît alors que son volume n'a pas changé sensiblement. On en conclut que le gaz acide carbonique renferme un volume de gaz oxygène égal au sien.

Or 1 vol. gaz carbonique pèse..............	1,5290
1 » oxygène........................	1,1056.

Le poids 1,5290 d'acide carbonique renferme donc un poids 1,1056 d'oxygène et un poids 0,4234 de carbone, ce qui donne pour la composition de l'acide carbonique :

Carbone............................	27,68
Oxygène............................	72,32
	100,00.

Mais cette composition n'est qu'approximative.

La composition de l'acide carbonique a été déterminée avec une grande exactitude par l'expérience suivante :

On prend un poids p de carbone très-pur, de diamant par exemple; on le place dans une petite nacelle en platine, et l'on introduit celle-ci dans un tube de porcelaine *ab* (fig. 277) disposé dans un fourneau à réverbère. On met l'une des extrémités de ce tube en communication avec un appareil qui dégage du gaz oxygène parfaitement desséché, et l'autre extrémité avec une série de tubes, comme le représente la figure.

Le tube A est un tube en U renfermant de la pierre ponce grossièrement concassée et imbibée d'acide sulfurique concentré.

L'appareil à boules B renferme une dissolution concentrée de potasse caustique.

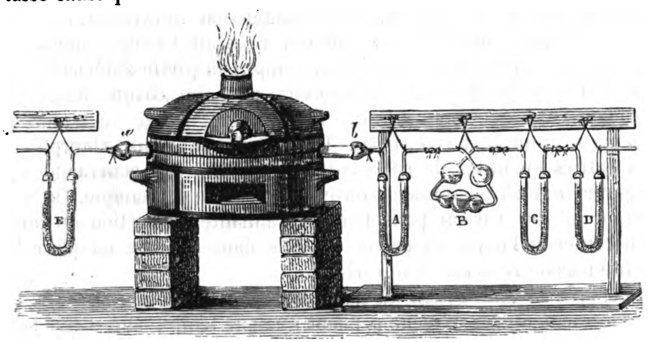


Fig. 277.

Le tube C, placé à la suite de l'appareil à boules, est rempli de fragments grossiers de pierre ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse caustique.

Enfin le tube D est rempli de fragments grossiers de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré.

L'ensemble des tubes B, C, D, est pesé très-exactement; soit P leur poids. On dispose l'appareil en attachant les divers tubes les uns aux autres, au moyen de petites tubulures en caoutchouc. L'appareil étant rempli de gaz oxygène qui doit se dégager lentement, on chauffe au rouge le tube *ab* qui renferme le carbone; celui-ci entre bientôt en ignition et se change en acide carbonique. Les gaz traversent la série des tubes A, B, C, D. Le tube A condense la petite quantité d'humidité hygroscopique qui peut être abandonnée par les parois intérieures du tube *ab*. L'acide carbonique formé se condense presque complétement dans l'appareil à boules B; toutefois, si le dégagement de gaz devient trop vif, à un certain moment de l'opération, ce qu'il n'est pas toujours possible d'éviter, une portion de l'acide carbonique pourrait s'échapper de l'appareil à boules sans se condenser, et c'est pour l'arrêter qu'est disposé le tube C, rempli de pierre ponce imbibée de potasse caustique.

Les gaz qui traversent l'appareil à boules B et le tube C étant complétement secs, et la dissolution de potasse caustique renfermée dans cet appareil ne pouvant pas être employée assez concentrée pour que sa tension de vapeur soit insensible, les gaz tendront à enlever à cette dissolution une certaine quantité de vapeur d'eau qui diminuerait d'autant le poids de ces appareils. Le dernier tube D remédie

à cet inconvénient en ramenant les gaz à l'état de sécheresse absolue avant qu'ils se dégagent dans l'atmosphère.

On peut craindre que, dans cette combustion du carbone, il ne se forme un peu d'oxyde de carbone qui rendrait l'analyse inexacte. Pour éviter cette cause d'erreur, on remplit la partie antérieure du tube *ab* d'oxyde de cuivre très-poreux, que l'on chauffe au rouge pendant l'expérience. Le mélange gazeux étant obligé de traverser cet oxyde avant de se rendre dans les appareils où se fait l'absorption, les petites quantités de gaz oxyde de carbone qui pourraient s'y trouver sont nécessairement converties en acide carbonique. On sépare d'ailleurs, par un petit tampon d'amiante, la portion du tube qui renferme l'oxyde de cuivre de celle dans laquelle on place la petite nacelle renfermant le carbone.

Lorsque la combustion du carbone est terminée, on continue le dégagement du gaz oxygène pendant quelque temps, afin d'être sûr que tout le gaz acide carbonique produit a passé à travers les appareils absorbants. On démonte ensuite l'appareil, et l'on commence par s'assurer que le carbone placé dans la nacelle s'est complétement brûlé. Le plus souvent on trouve un petit résidu de matière incombustible terreuse qui était mélangée mécaniquement avec le carbone. On pèse ce résidu, qui ne doit pas dépasser quelques milligrammes, et on défalque son poids π du poids p pour avoir le poids exact $(p - \pi)$ du carbone brûlé.

On prend ensuite, de nouveau, le poids P' des appareils B, C, D; il est clair que $(P' - P)$ représentera le poids de l'acide carbonique produit; on saura donc qu'un poids $(p - \pi)$ de carbone produit un poids $(P' - P)$ d'acide carbonique.

La pesée de l'ensemble des appareils B, C, D, demande à être faite avec des précautions particulières, si l'on veut opérer avec précision. Ces appareils déplacent un volume d'air considérable; pour avoir leurs poids absolus P, P' avant et après l'expérience, il faudrait y ajouter le poids de l'air qu'ils déplacent dans les deux circonstances. Si l'air se trouvait exactement dans les mêmes conditions au moment des deux pesées, on n'aurait pas besoin de faire ces additions, parce qu'étant sensiblement égales dans les deux circonstances, elles se détruiraient dans la différence $(P' - P)$. Mais on ne peut jamais être sûr d'établir cette identité de conditions, et il vaut mieux se mettre à l'abri de cette cause d'erreur par l'artifice suivant, que nous avons déjà indiqué (§ 97) pour la pesée exacte d'un ballon rempli de gaz.

Les plateaux de la balance dont on se sert pour ces pesées doivent porter des crochets en dessous. On attache l'ensemble des ap-

pareils B, C, D à l'un de ces crochets, au moyen d'une tige métallique intermédiaire, de manière que ces appareils soient à une grande distance des points d'attache des plateaux sur le fléau de la balance. Au crochet du second plateau, et à la même distance, on attache un système de trois tubes B', C', D', aussi exactement semblables que possible aux trois tubes B, C, D, et chargés de la même manière. Le système B', C', D' doit faire, à très-peu de chose près, équilibre au système B, C, D, tel qu'il était lors de la première pesée qui a précédé l'expérience; on établit d'ailleurs l'équilibre parfait au moyen de quelques poids additionnels.

A la seconde pesée, le système B, C, D a augmenté du poids de l'acide carbonique qu'il a absorbé, lequel poids sera donné immédiatement par les poids qu'il faudra ajouter pour rétablir l'équilibre, dans la même condition où la pesée aura été faite.

Comme les deux systèmes B. C, D et B', C', D' déplacent sensiblement le même volume d'air, il est clair que le résultat des pesées faites comme nous venons de l'indiquer sera sensiblement indépendant des petites variations que la constitution de l'air pourra subir dans l'intervalle des pesées.

On trouve ainsi que l'acide carbonique renferme :

1 éq. carbone..............	75,00	27,27
2 » oxygène...............	200,00	72,73
1 » acide carbonique........	275,00	100,00

Si l'on divise le nombre 72,73 par la densité 1,1056 du gaz oxygène, et le nombre 100 par la densité du gaz acide carbonique qui est 1,5290, on trouve les deux quotients 65,7 et 65,4,qui sont sensiblement égaux, et l'on en conclut que 1 volume de gaz acide carbonique renferme un volume d'oxygène précisément égal au sien. La différence que l'on remarque entre les nombres 65,7 et 65,4, tient à ce que le gaz acide carbonique s'écarte très-notablement de la loi de Mariotte, même sous la pression ordinaire de l'atmosphère. Ces quotients s'approcheraient beaucoup plus de l'égalité, si, au lieu de diviser les nombres 72,73 et 100 par les densités respectives de l'oxygène et de l'acide carbonique sous la pression de $0^m,760$, nous les divisions par les densités que présentent ces mêmes gaz sous des pressions plus faibles, sous la pression de $0^m,100$, par exemple.

Oxyde de carbone, CO.

§ 256. On prépare le gaz oxyde de carbone, en faisant passer lentement un courant de gaz acide carbonique à travers un long tube

de porcelaine ou de verre peu fusible, renfermant du charbon, et chauffé au rouge. L'acide carbonique se combine dans ce cas avec une quantité de carbone égale à celle qu'il renferme déjà.

Il est plus simple de chauffer du carbonate de chaux en poudre fine et mêlée intimement avec du charbon dans une cornue de grès disposée dans un fourneau à réverbère. Le carbonate de chaux seul se décompose à la chaleur rouge en dégageant du gaz acide carbonique; mais ce gaz rencontre à cette température du charbon et se change en oxyde de carbone. Il est nécessaire d'agiter pendant quelques instants le gaz recueilli dans des cloches avec une petite quantité d'une dissolution de potasse caustique, afin d'absorber le peu d'acide carbonique qui pourrait échapper à la décomposition.

Mais on obtient plus facilement le gaz oxyde de carbone en décomposant par l'acide sulfurique concentré l'acide oxalique, qui est la troisième combinaison du carbone avec l'oxygène, et que nous étudierons tout à l'heure. L'acide oxalique cristallisé a pour formule $C^2O^3 + 3HO$; il est susceptible de perdre facilement, et sans se décomposer, 2 équivalents d'eau; mais on ne peut lui enlever le troisième équivalent, sans le décomposer en acide carbonique et oxyde de carbone; on a, en effet, $C^2O^3 = CO^2 + CO$.

Cette décomposition a lieu lorsque l'acide oxalique cristallisé est chauffé avec un corps très-avide d'eau, avec un excès d'acide sulfurique concentré, par exemple.

On place l'acide oxalique dans un petit ballon, et on ajoute 5 ou 6 fois son poids d'acide sulfurique concentré. On adapte au ballon un tube abducteur qui amène le gaz dans une cloche placée sur l'eau ou sur le mercure. En chauffant, l'acide oxalique se dissout d'abord dans l'acide sulfurique; mais bientôt il se fait une effervescence qui provient de la décomposition de l'acide oxalique en ses deux produits gazeux. Les gaz acide carbonique et oxyde de carbone se dégagent à volumes égaux; on recueille le mélange dans une cloche, où l'on introduit quelques centimètres cubes d'une dissolution de potasse qui absorbe l'acide carbonique, et le gaz oxyde de carbone reste pur. On peut encore faire passer le mélange des gaz, à mesure qu'il se dégage, à travers un flacon laveur (fig. 278) renfermant de la potasse caustique; il n'y a plus qu'à absorber dans la cloche la petite quantité de ce gaz qui peut échapper à l'absorption dans le flacon laveur.

Le gaz oxyde de carbone est incolore, inodore; il n'a pas encore été liquéfié. Il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre caractéristique, et se change alors en acide carbonique. Sa densité est de 0,967.

L'eau n'en dissout que $\frac{1}{16}$ environ de son volume. Il se dissout facilement, et en grande quantité, dans une dissolution de sous-chlorure de cuivre Cu^2Cl ammoniacal.

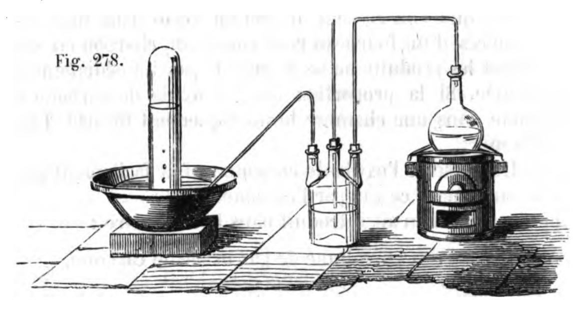


Fig. 278.

Le gaz oxyde de carbone n'exerce aucune réaction sur la teinture de tournesol, et ne se combine ni avec les acides ni avec les bases.

Toutes les fois que la combustion du charbon se fait dans nos fourneaux, sous l'influence d'une quantité insuffisante d'oxygène, il se forme beaucoup d'oxyde de carbone. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on remplit un de nos fourneaux de laboratoire de charbons incandescents, bien tassés, de façon à avoir une hauteur de combustible de quelques décimètres. Les couches inférieures se brûlent d'abord à l'état d'acide carbonique, par l'oxygène de l'air qui pénètre à travers la grille; c'est dans cette région que la température est le plus élevée. Dans les couches supérieures, la combustion n'a plus lieu que par le courant gazeux fortement échauffé qui a traversé les couches inférieures; l'acide carbonique s'y change en oxyde de carbone et la température est alors beaucoup moins élevée. Enfin, au moment où le mélange gazeux paraît de nouveau au contact de l'air, si la température est encore suffisamment élevée à l'orifice supérieur du fourneau, le gaz oxyde de carbone s'enflamme et brûle avec une flamme bleue.

Dans les fourneaux à cuve, souvent très-élevés, que l'on emploie dans les arts métallurgiques, la combustion se fait de la même manière; mais, comme on charge le combustible et le minerai froids à l'orifice supérieur du fourneau, la température y est toujours très-basse, et la combustion du gaz oxyde de carbone n'y a lieu que si on enflamme le gaz; elle continue ensuite indéfiniment.

Non-seulement l'oxyde de carbone ne peut pas entretenir la respiration des animaux, mais il agit comme un véritable poison; un

animal périt, si on le laisse séjourner pendant quelque temps dans de l'air qui renferme quelques centièmes de gaz oxyde de carbone. C'est à la présence de ce gaz qu'il faut attribuer le malaise, les douleurs de tête que l'on ressent, quand on reste dans une pièce mal ventilée, auprès d'un fourneau renfermant du charbon en combustion, et dont les produits ne se dégagent pas immédiatement dans une cheminée. Si la proportion du gaz oxyde de carbone devient considérable dans une chambre hermétiquement fermée, l'asphyxie produit la mort.

§ 257. L'analyse de l'oxyde de carbone se fait facilement par l'eudiomètre en brûlant ce gaz par l'oxygène.

Supposons que l'on ait introduit dans l'eudiomètre :

	100	parties en volume de gaz oxyde de carbone,
	75	» » d'oxygène.
Total.	175	

On fait passer l'étincelle électrique; le volume du gaz, après l'explosion, s'est réduit à 125 parties. Si l'on fait passer un peu de potasse dans l'eudiomètre et que l'on agite, l'acide carbonique produit est aborbé; et, si l'on mesure le volume du gaz restant, on trouve qu'il s'est réduit à 25 parties. Ce gaz est d'ailleurs de l'oxygène pur. Le volume de gaz acide carbonique produit est donc de 100 parties; c'est-à-dire qu'il est égal à celui du gaz oxyde de carbone sur lequel on opère; et le volume du gaz oxygène consommé est de :

$$75 - 25 = 50.$$

Ainsi 1 volume de gaz oxyde de carbone consomme $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène, et produit 1 volume de gaz acide carbonique. Or 1 volume de gaz acide carbonique renferme 1 volume de gaz oxygène; par conséquent, 1 volume de gaz oxyde de carbone n'en renferme que $\frac{1}{2}$ volume. Si donc nous retranchons de la densité de l'oxyde

de carbone....................................	0,9674
la $\frac{1}{2}$ densité de l'oxygène............................	0,5528
il reste..	0,4146

qui est le poids du carbone combiné avec un poids 0,5528 d'oxygène, pour former un poids 0,9674 d'oxyde de carbone. L'oxyde de carbone est donc composé de :

1 éq. carbone...............	75,00	42,86
1 » oxygène...............	100,00	57,14
1 » oxyde de carbone.......	175,00	100,00

Gaz chloroxycarbonique, CO.Cl.

§ 258. Le chlore et le gaz oxyde de carbone se combinent sous l'influence de la lumière solaire. Pour obtenir cette combinaison, on fait le vide aussi complet que possible dans un ballon parfaitement sec; on y introduit ensuite du gaz oxyde de carbone sec jusqu'à ce que la pression du gaz soit égale à la moitié de la pression de l'atmosphère. On ferme le ballon, puis on y fait entrer du gaz chlore jusqu'à ce que la pression intérieure soit rigoureusement égale à celle de l'atmosphère. Le ballon, fermé de nouveau, contient donc des volumes égaux de chlore et d'oxyde de carbone. Ces gaz sont seulement mélangés, si l'on a eu soin d'introduire le chlore dans une chambre peu éclairée par de la lumière diffuse, ou mieux, par la lumière d'une bougie. Mais, si l'on expose le ballon aux rayons directs du soleil, la combinaison se fait immédiatement, et la couleur verdâtre du chlore disparait complétement. La combinaison a également lieu à la lumière diffuse du jour, mais elle demande alors beaucoup plus de temps. Quoi qu'il en soit, si, après que la combinaison est effectuée, on met le ballon en communication avec le manomètre qui servait à mesurer la pression intérieure, on reconnaît que cette pression n'est plus que la moitié de celle de l'atmosphère. On en conclut que 1 volume de chlore s'est combiné avec 1 volume d'oxyde de carbone pour former 1 volume du nouveau gaz, auquel on a donné le nom de *gaz chloroxycarbonique*. La densité de ce gaz s'obtiendra en ajoutant à la densité

du chlore..	2,440
la densité du gaz oxyde de carbone, qui est.............	0,967
densité du gaz chloroxycarbonique......................	3,407

et sa formule sera CO.Cl. On voit qu'on peut le considérer comme de l'acide carbonique, CO^2 ou CO.O, dans lequel un des équivalents d'oxygène est remplacé par un équivalent de chlore.

On obtient également le gaz chloroxycarbonique en faisant passer du gaz oxyde de carbone à travers du perchlorure d'antimoine. Le perchlorure Sb^2Cl^5 est ramené à l'état de sesquichlorure Sb^2Cl^3, et le gaz chloroxycarbonique se dégage.

Le gaz chloroxycarbonique est incolore; il a une odeur suffocante particulière. Au contact de l'eau, il se décompose en même temps que 1 équivalent d'eau; il se produit de l'acide chlorhydrique et du gaz acide carbonique. On a en effet :

$$CO.Cl + HO = CO^2 + HCl.$$

Acide oxalique, C^2O^3.

§ 259. L'acide oxalique existe dans un grand nombre de végétaux. On le prépare artificiellement, en faisant bouillir du sucre avec de l'acide azotique un peu étendu. Cet acide abandonne une portion de son oxygène ; il se dégage du deutoxyde d'azote, de l'acide carbonique, et il reste, dans la liqueur, de l'acide oxalique qui se dépose, par refroidissement, sous forme de cristaux.

Pour 1 partie de sucre, on emploie 6 parties d'acide azotique ayant une densité de 1,2, et l'on obtient environ $\frac{1}{4}$ d'acide oxalique.

L'acide oxalique qui s'est déposé de la liqueur retient toujours un peu d'acide azotique ; on le purifie en le redissolvant dans l'eau bouillante, et le faisant cristalliser de nouveau. Il faut 9 parties d'eau, à la température ordinaire, pour en dissoudre 1 d'acide oxalique ; mais il suffit d'une portion beaucoup moindre d'eau bouillante.

L'acide oxalique cristallisé a pour formule $C^2O^3 + 3HO$. Si on le chauffe à 100°, dans un courant d'air sec, ou si on l'expose pendant longtemps dans le vide sec, il perd 28 d'eau pour 100 de son poids, ce qui correspond à 2 équivalents d'eau. Mais le dernier équivalent d'eau ne peut lui être enlevé qu'en combinant l'acide avec une base. Si l'on cherche à lui enlever autrement ce dernier équivalent d'eau, l'acide oxalique se décompose complétement en acide carbonique et en oxyde de carbone. Nous avons utilisé cette réaction pour préparer le gaz oxyde de carbone.

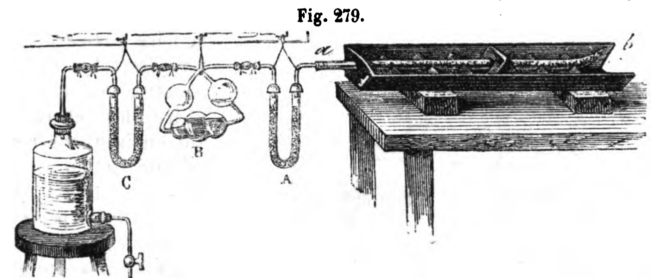
L'acide oxalique est un acide énergique qui se combine avec les bases et produit des sels parfaitement définis ; il chasse facilement l'acide carbonique de toutes ses combinaisons.

§ 260. L'analyse de l'acide oxalique se fait de la manière suivante.

Supposons, d'abord, qu'il s'agisse d'analyser l'acide oxalique cristallisé à 3 équivalents d'eau, lequel a pour formule $C^2O^3 + 3HO$. On pèse exactement 1 gramme de cet acide, réduit en poudre ; on le mélange avec 20 à 30 fois son poids d'oxyde de cuivre récemment calciné et parfaitement sec ; on place le mélange dans un tube de verre peu fusible, de 5 à 6 décimètres de longueur, ouvert à l'une de ses extrémités *a*, et étiré en pointe fermée à l'autre extrémité *b*. On verse par-dessus de l'oxyde de cuivre pur, de manière à remplir le tube jusqu'à une distance de 3 à 4 centimètres de son ouverture *a*. On dispose ce tube sur un fourneau long en tôle, construit comme l'indique la figure 279. On adapte, au moyen d'un bouchon de liége, l'ensemble des tubes A, B, C disposés, comme nous l'avons dit lorsque nous nous sommes occupé de l'analyse de l'acide carbo-

nique (§ 255). Enfin, on met l'extrémité du tube C en communication avec un flacon aspirateur muni d'un tube à ponce sulfurique

Fig. 279.



(non représenté sur la figure), lequel a pour but d'empêcher l'air extérieur d'apporter de l'humidité dans le tube C. Le tube A a été pesé à part, je suppose que son poids soit P. L'ensemble des tubes B, C a été pesé d'un autre côté, soit P′ leur poids.

Lorsque l'appareil est disposé, on chauffe au rouge la portion du tube *ab* qui renferme l'oxyde de cuivre seul, et, quand celle-ci a rougi sur une longueur de 1 à 2 décimètres, on approche avec précaution les charbons de la partie du tube qui contient le mélange de l'oxyde de cuivre avec l'acide oxalique. Bientôt la décomposition de cet acide commence; l'oxyde de cuivre cède la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler le carbone à l'état d'acide carbonique, et l'eau devient libre; le mélange de gaz acide carbonique et de vapeur d'eau passe successivement dans des tubes A, B, C. Le tube A retient complétement la vapeur d'eau, tandis que l'acide carbonique se dissout dans les tubes B et C. On continue ainsi jusqu'à ce que le feu recouvre entièrement le tube; la combustion de l'acide oxalique est alors terminée; le dégagement des gaz s'arrête, et, comme l'action absorbante de la dissolution de potasse continue à s'exercer dans l'appareil à boules B, la pression dans l'intérieur de l'appareil devient moindre que celle de l'atmosphère, la dissolution de potasse qui remplit l'appareil à boules monte vers le tube A, et elle pourrait même être projetée dans ce tube, si l'on n'avait pas la précaution de faire basculer l'appareil à boules et de l'amener de la position de la figure 280, qu'il garde pendant la combustion, à celle de la figure 281. L'absorption n'est plus à craindre alors; la potasse ne peut plus remplir la boule *e* qu'à moitié, et, si la raréfaction du gaz intérieur continue, c'est de l'air atmosphérique qui pénètre dans les tubes par le tube C, et qui traverse, sous forme de bulles, l'appareil à boules B.

L'acide carbonique et la vapeur d'eau provenant de la combustion de l'acide oxalique ne sont cependant pas encore entièrement absorbés; il en reste une partie dans le tube à combustion, et il faut la faire passer à travers les tubes absorbants; à cet effet, on retire les charbons qui environnent l'extrémité *b* du tube à combustion, et, quand cette portion du tube est refroidie, on casse la pointe effilée *b* et on y adapte immédiatement, au moyen d'un caoutchouc, un tube renfermant des fragments de potasse caustique; en même temps, on fait couler l'eau du flacon aspirateur. Une aspiration d'air extérieur se fait dans l'appareil; cet air abandonne son humidité, et la petite quantité d'acide carbonique qu'il renferme, en traversant le tube à potasse qui vient d'être ajouté à l'appareil : il traverse le tube à combustion, puis les tubes absorbants A, B, C. Il dépose dans ceux-ci la vapeur d'eau et l'acide carbonique qui existaient encore dans le tube à combustion, et, lorsqu'on a fait couler ainsi environ 1 litre d'eau, on peut être certain que tous les produits de la combustion de l'acide oxalique se sont condensés dans les tubes absorbants. On arrête alors l'écoulement, on détache les tubes et l'on pèse séparément :

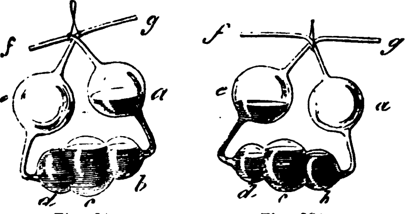


Fig. 280. Fig. 281.

1° Le tube à acide sulfurique A qui a condensé l'eau; on lui trouvera un poids Q;

2° L'ensemble des tubes B, C, qui ont condensé l'acide carbonique; soit Q′ leur poids.

Il est clair que l'eau provenant de la combustion de 1 gramme d'acide oxalique pèse (Q—P), et que l'acide carbonique provenant de la même combustion pèse (Q′—P′).

On trouvera, si l'expérience est bien faite,

$$(Q-P)=0^{gr},429$$
$$(Q'-P')=0^{gr},698.$$

Or $0^{gr},429$ d'eau renferment $0^{gr},0476$ d'hydrogène, tandis que $0^{gr},698$ d'acide carbonique renferment $0^{gr},1905$ de carbone. Comme d'ailleurs l'acide oxalique ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, on obtient, pour la composition de 1 gramme d'acide oxalique :

Hydrogène...........................	0,0476
Carbone.............................	0,1905
Oxygène.............................	0,7619
	1,0000.

et par conséquent pour 100 grammes :

Hydrogène...........................	4,76
Carbone.............................	19,05
Oxygène.............................	76,19
	100,00.

Pour savoir quels sont les rapports des nombres d'équivalents de ces trois corps élémentaires qui existent dans l'acide oxalique, il suffit de diviser les proportions pondérales de chacun d'eux par son équivalent chimique. On trouve ainsi :

$$\frac{4,76}{12,50}=0,381$$
$$\frac{19,05}{75,00}=0,254$$
$$\frac{76,19}{100,00}=0,762.$$

Ces fractions sont entre elles comme 2 : 3 : 6.

Ainsi la formule de l'acide oxalique cristallisé est $C^2H^3O^6$, ou un multiple de celle-ci.

Or la formule $C^2H^3O^6$ donne :

3	éq. hydrogène......................	37,50
2	» carbone..........................	150,00
6	» oxygène..........................	600,00
1	» acide oxalique cristallisé.........	787,50.

§ 261. Nous avons vu que l'acide oxalique chauffé à 100° dans de l'air sec perdait une certaine proportion d'eau; nous allons voir comment on peut déterminer exactement cette proportion par l'expérience. On prend un tube de verre ayant la forme que présente la figure 282; on y introduit un poids d'acide oxalique très-exactement déterminé. A cet effet, on pèse le tube vide, on y verse de l'acide oxalique pulvérisé, en évitant qu'il n'en reste dans la branche verticale *ab*. On pèse de nouveau l'appareil, et l'augmentation de poids représente exactement le poids de la matière introduite.

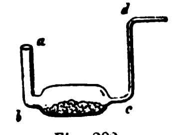


Fig. 282.

Supposons ce poids$=1^{gr},000$: on met l'appareil *abcd* en communication, par l'extrémité *d*, avec un flacon aspirateur rempli d'eau (fig. 283), et, par l'extrémité *a*, avec un tube en U rempli de ponce sulfurique. On place l'appareil *abcd* dans une petite chaudière ren-

fermant de l'eau en ébullition, si on veut chauffer la matière à la température de 100°, ou de l'eau saturée de sel marin, si l'on veut atteindre une température de 110°; ou bien encore, on a recours

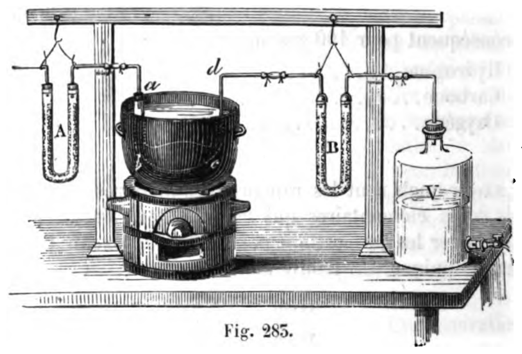


Fig. 283.

à un bain d'huile, que l'on peut chauffer jusqu'à 300°. Un thermomètre à mercure indique à chaque instant la température, température que l'on peut, d'ailleurs, maintenir à peu près stationnaire en ménageant convenablement le feu. Dans le cas présent, la température de l'ébullition de l'eau suffit.

En faisant couler l'eau du flacon aspirateur, l'air extérieur est aspiré à travers l'appareil; il se dessèche dans le tube A rempli d'acide sulfurique et passe ensuite sur la matière chauffée, qui lui abandonne son eau. Lorsque le flacon aspirateur s'est vidé, on replace le tube *abcd* sur la balance et on en détermine rigoureusement le poids. La différence entre les deux pesées du tube représente la quantité d'eau perdue. Mais il faut savoir si la matière, soumise plus longtemps à la température de 100°, ne perdrait pas une nouvelle quantité d'eau. Pour s'en assurer, on replace le tube *abcd* dans l'appareil, et, après avoir rempli de nouveau le flacon aspirateur, on fait couler l'eau. Lorsque le flacon s'est vidé une seconde fois, on pèse le tube *abcd;* si l'on retrouve le même poids que dans la pesée précédente, c'est une preuve que la matière a abandonné toute l'eau qu'elle peut perdre à cette température; si, au contraire, il y a une nouvelle diminution de poids, il faut soumettre une troisième fois la matière chauffée au courant d'air sec, jusqu'à ce que les pesées consécutives n'offrent plus de différence.

En opérant sur 1 gramme d'acide oxalique cristallisé, on trouve une perte de poids de $0^{gr},286$; perte qui correspond à 2 équivalents d'eau. On a en effet

1 éq.	hydrogène	12,50	
2 »	carbone	150,00	
4 »	oxygène	400,00	
1 »	acide oxalique desséché	562,50	71,43
2 »	eau	225,00	28,57
1 »	acide oxalique cristallisé	787,50	100,00.

La formule de l'acide desséché est C^2O^4H. Cette formule peut être écrite C^2O^3HO; car 1 équivalent d'eau peut encore être éliminé si on le remplace par un équivalent de base.

Si l'on verse dans un oxalate soluble, dans de l'oxalate neutre de potasse, par exemple, de l'azotate de plomb, il se forme un précipité blanc d'oxalate de plomb qui a pour formule $PbO.C^2O^3$. On le démontre par une analyse directe de ce sel.

On commence par déterminer l'oxyde de plomb; à cet effet, on pèse exactement un certain poids d'oxalate de plomb dans un creuset de platine, et l'on chauffe avec une lampe à alcool. L'oxalate se décompose, et il reste de l'oxyde de plomb; 1 gramme d'oxalate de plomb donne ainsi 0gr,742 d'oxyde de plomb.

On prend 1gr,000 d'oxalate de plomb, dont on opère la combustion par l'oxyde de cuivre, comme nous l'avons indiqué déjà (§ 260). On n'obtient pas d'eau, mais seulement 0,315 d'acide carbonique, qui représentent 0,086 de carbone.

L'oxalate de plomb est composé de

Carbone	0,086
Oxygène	0,172
Oxyde de plomb	0,742
	1,000.

D'où nous déduisons la composition suivante :

2 éq.	carbone	150,0	8,60
3 »	oxygène	300,0	17,19
1 »	oxyde de plomb	1394,5	74,21
1 »	oxalate de plomb	1844,5	100,00.

L'ensemble de ces expériences montre donc que l'acide oxalique, dans les sels, a pour formule C^2O^3; que l'acide cristallisé d'une dissolution aqueuse est représenté par $C^2O^3 + 3HO$; enfin, que l'acide desséché a pour formule $C^2O^3 + HO$.

Récapitulation des combinaisons du carbone avec l'oxygène. Établissement de l'équivalent du carbone.

§ 262. Les trois combinaisons du carbone avec l'oxygène, que nous avons étudiées, sont composées de la manière suivante :

Oxyde de carbone......	Carbone....	42,86
	Oxygène.....	57,14
		100,00
Acide carbonique......	Carbone.....	27,27
	Oxygène.....	72,73
		100,00
Acide oxalique.........	Carbone.....	33,33
	Oxygène.....	66,67
		100,00

Calculons la composition de ces substances; en la rapportant à une même quantité 100 de carbone, nous aurons :

Oxyde de carbone......	Carbone.....	100,0
	Oxygène.....	133,3
		233,3
Acide carbonique... ..	Carbone.....	100,0
	Oxygène.....	266,7
		366,7
Acide oxalique.........	Carbone.....	100,0
	Oxygène.....	200,0
		300,0

Les quantités d'oxygène combinées avec une même proportion de carbone sont donc, entre elles, comme $1 : 2 : \frac{3}{2}$.

Les formules les plus simples que l'on puisse donner à ces composés sont :

Oxyde de carbone.. ...	CO	équivalent	$=175{,}0$
Acide carbonique......	CO^2	»	$=275{,}0$
Acide oxalique........	$CO^{\frac{3}{2}}$	»	$=225{,}0$

L'acide oxalique est un acide puissant, qui sature complétement les bases; il donne des sels neutres au papier de tournesol, qui peuvent être obtenus anhydres. L'analyse de ces sels a montré qu'un

équivalent de base (par exemple, le poids 1394,5 d'oxyde de plomb) se combine avec 450 d'acide oxalique; le nombre 450 représente donc l'équivalent de l'acide oxalique. Or ce nombre est précisément le double de celui que l'on obtient, en donnant à l'acide oxalique la formule $CO^{\frac{3}{2}}$. La formule véritable de cet acide est donc C^2O^3.

L'acide carbonique est encore un acide, mais un acide faible qui ne neutralise les bases que d'une manière incomplète. De plus, avec les bases très-fortes, comme la potasse et la soude, il forme plusieurs carbonates; de sorte que l'on peut hésiter sur le choix de celui que l'on doit considérer comme le sel neutre. Mais, avec les bases moins fortes, telles que la baryte, la strontiane, la chaux, les oxydes métalliques, l'acide carbonique ne forme qu'une seule série de carbonates. Ce sont ces derniers sels que les chimistes regardent le plus généralement comme les carbonates neutres. L'analyse de l'un d'entre eux nous montre qu'un équivalent de base se combine avec un poids 275 d'acide carbonique. Le nombre 275 est donc l'équivalent de l'acide carbonique; par suite, la formule de cet acide est CO^2.

Quant à l'oxyde de carbone, comme c'est un composé indifférent, dont les réactions sont peu tranchées, sa formule reste indéterminée; nous l'écrirons CO; mais on pourrait, presque avec autant de raison, l'écrire C^2O^2.

Les formules des combinaisons du carbone avec l'oxygène étant fixées, il est clair que l'équivalent du carbone s'en déduit immédiatement; il suffit de poser l'une de ces trois proportions :

$$\left.\begin{array}{l} 57{,}14 : 42{,}86 :: 100 : x \\ 72{,}73 : 27{,}27 :: 200 : x \\ 66{,}67 : 33{,}33 :: 300 : 2x \end{array}\right\} \text{d'où} \quad x = 75{,}00.$$

§ 263. Nous avons vu que 1 volume d'oxyde de carbone renferme $\frac{1}{2}$ volume de gaz oxygène, et que 1 volume de gaz acide carbonique contient 1 volume d'oxygène.

Nous ne pouvons pas dire quel est le volume de carbone gazeux ou de vapeur de carbone qui se trouve dans 1 volume de gaz oxyde de carbone ou dans 1 volume de gaz acide carbonique, puisque l'on n'a pas réussi jusqu'ici à observer le carbone à l'état de gaz. Si les lois que nous avons énoncées (§ 121) étaient parfaitement démontrées, on conçoit qu'il serait le plus souvent possible, le volume d'un composé binaire gazeux étant connu, ainsi que le volume gazeux de l'un de ses éléments, de déterminer, à l'aide de ces lois, le volume ga-

zeux du second élément, sans avoir besoin de le déterminer directement par l'expérience, ou même sans connaître la densité de sa vapeur. Ce cas se présentera surtout, lorsque les deux composants formeront plusieurs combinaisons gazeuses. Admettons que ces lois soient exactes, et appliquons-les à la composition de l'oxyde de carbone et à celle de l'acide carbonique.

Un volume de gaz oxyde de carbone renfermant $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène, il devra, d'après les lois énoncées, renfermer : ou $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de carbone sans condensation, ou bien 1 volume de vapeur de carbone, avec condensation de $\frac{1}{2}$ volume; c'est-à-dire, que $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène, en se combinant avec 1 volume de vapeur de carbone, doit former 1 volume d'oxyde de carbone.

1 volume de gaz acide carbonique renfermant 1 volume d'oxygène doit renfermer $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de carbone, et la condensation est encore égale, dans ce cas, à $\frac{1}{2}$ volume.

Mais, si 1 volume de gaz acide carbonique, ayant pour densité.. 1,5290
renferme 1 volume d'oxygène dont la densité est....... 1,1056

il reste pour le poids de $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de carbone. 0,4234

La densité de la vapeur de carbone est donc 0,8468.

Il est évident que, des deux modes de composition que nous avons supposés pour le gaz oxyde de carbone, il n'y a que le premier qui soit possible; car c'est le seul qui, avec la densité de la vapeur de carbone que nous venons de déduire de la composition de l'acide carbonique, reproduise la densité 0,967 du gaz oxyde de carbone. Nous trouvons en effet :

$\frac{1}{2}$ vol. vapeur de carbone.............	0,4234
$\frac{1}{2}$ » oxygène.......................	0,5528
	0,9762

La densité de la vapeur de carbone 0,8468 ne doit être considérée que comme une valeur approximative, parce qu'elle a été déduite de la densité du gaz acide carbonique, densité qui, à la température et sous la pression ordinaires, est trop forte. Nous obtiendrons une valeur plus exacte en partant de la composition que l'analyse synthétique, fondée sur les pesées, a donnée pour l'acide carbonique, et en admettant seulement la densité observée du gaz oxygène; nous poserons pour cela la proporti n

$$72,73 : 27,27 :: 1,1056 : \frac{x}{2}.$$

d'où $x = 0,8290$.

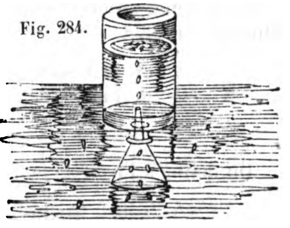
Dans la théorie atomique, on admet que l'acide carbonique est formé de 1 atome de carbone et de 2 atomes d'oxygène ; les formules atomiques des combinaisons du carbone avec l'oxygène sont donc les mêmes que leurs formules en équivalents, et le poids atomique du carbone est 75,00.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 264. Les combinaisons de l'hydrogène et du carbone sont très-nombreuses. Deux de ces combinaisons sont gazeuses à la température ordinaire, les autres sont liquides ou solides. Nous décrirons plusieurs de ces combinaisons lorsque nous nous occuperons des substances organiques; nous nous bornerons actuellement à indiquer les principales propriétés des deux combinaisons gazeuses.

Hydrogène protocarboné, C^2H^4.

§ 265. Ce gaz est aussi appelé *gaz des marais*, parce qu'il se dégage en grande quantité de la vase des eaux stagnantes. Quand on agite cette vase avec un bâton, on voit s'élever dans l'eau des bulles de gaz qu'il est facile de recueillir en plaçant au-dessus l'ouverture d'un flacon (fig. 284) plein d'eau et renversé ; pour plus de facilité, on engage un entonnoir dans l'ouverture. Le gaz que l'on obtient ainsi est impur ; il est mélangé d'azote et d'acide carbonique.


Fig. 284.

On obtient l'hydrogène protocarboné à l'état de pureté en chauffant dans une petite cornue de verre un mélange d'acétate de soude et d'une base énergique : de la potasse caustique ou de la chaux. Ordinairement, on emploie un mélange de ces deux bases. On dissout la potasse dans une très-petite quantité d'eau, et on ajoute de la chaux en poudre, de manière à former une pâte. Nous expliquerons plus tard la réaction qui, dans cette expérience, donne naissance à l'hydrogène protocarboné.

L'hydrogène protocarboné est un gaz incolore, sans odeur. Sa densité est 0,5590. Il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre ; les résultats de sa combustion sont de l'eau et de l'acide carbonique. L'eau ne dissout qu'une quantité très-petite de ce gaz.

L'hydrogène protocarboné se dégage en abondance de la houille de certaines mines. Comme il est plus léger que l'air, il tend à s'ac-

cumuler dans les parties supérieures des travaux, et donne des mélanges explosifs très-dangereux et qui font périr annuellement un grand nombre d'ouvriers. Les mineurs donnent au gaz des houillères le nom de *grisou*.

L'analyse de l'hydrogène protocarboné se fait dans l'eudiomètre.

Supposons que l'on ait introduit dans cet appareil 100 parties d'hydrogène protocarboné et 300 d'oxygène; après le passage de l'étincelle électrique, le volume gazeux se trouvera réduit à 200. Si l'on introduit dans le mélange un globule de potasse humectée, on absorbera l'acide carbonique qui s'est formé pendant la combustion, et on reconnaîtra qu'il reste 100 parties d'oxygène. Les 100 parties d'acide carbonique renferment 50 de vapeur de carbone et 100 d'oxygène. Ainsi 100 parties d'oxygène ont disparu en formant de l'eau avec l'hydrogène de l'hydrogène protocarboné. Or ce dernier gaz renferme 200 de gaz hydrogène; 100 parties de gaz hydrogène protocarboné sont donc formées de

200 hydrogène,
50 vapeur de carbone.

Cette composition se trouve confirmée par la valeur de la densité du gaz : en effet,

2 vol. hydrogène pèsent.....	0,1382	25,00
$\frac{1}{2}$ » vapeur de carbone....	0,4145	75,00
	0,5527	100,00.

On donne à l'hydrogène protocarboné la formule C^2H^4.

Hydrogène bicarboné, C^4H^4.

§ 266. Ce gaz est souvent aussi appelé *gaz oléfiant*. On le prépare en chauffant ensemble 1 partie, en poids, d'alcool, et 5 ou 6 parties d'acide sulfurique concentré. La réaction est trop complexe pour que nous puissions l'expliquer maintenant; les produits gazeux sont de l'hydrogène bicarboné, de l'acide carbonique, et de l'acide sulfureux. On place le mélange d'acide sulfurique et d'alcool dans une grande cornue (fig. 285), parce qu'il se boursoufle beaucoup vers la fin de l'opération, et l'on fait passer les gaz à travers un premier flacon laveur renfermant un peu d'eau, puis à travers un second flacon contenant une dissolution de potasse qui absorbe les acides carbonique et sulfureux.

L'hydrogène bicarboné est un gaz incolore, d'une densité de 0,9784; il brûle à l'air avec une flamme brillante. Il se décompose partielle-

ment ; quand on le fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, du charbon se dépose sur les parois du tube.

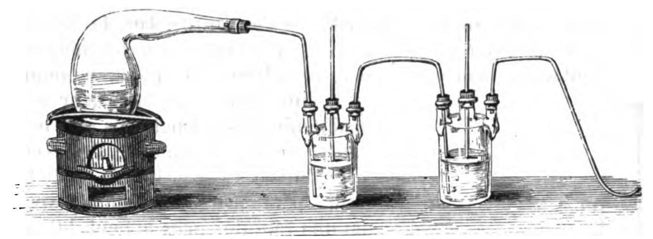


Fig. 285.

Le gaz hydrogène bicarboné brûle dans le chlore ; dans cette combustion, il se forme du gaz acide chlorhydrique, et le charbon se dépose. L'hydrogène bicarboné et le chlore se combinent aussi à froid lorsqu'on mélange les deux gaz sur l'eau ; il se forme un liquide huileux, volatil, d'une odeur éthérée agréable.

L'analyse de ce gaz se fait de la même manière que celle de l'hydrogène protocarboné.

On introduit dans l'eudiomètre

Hydrogène bicarboné...........	100
Oxygène......................	400

après le passage de l'étincelle il reste 300 ; la potasse caustique absorbe 200 d'acide carbonique renfermant 100 de vapeur de carbone et 200 d'oxygène. Le gaz qui reste alors dans l'eudiomètre est de l'oxygène. Ainsi, 100 parties d'oxygène ont été brûlées par l'hydrogène du gaz oléfiant.

100 parties de ce gaz renferment donc

200 hydrogène,
100 vapeur de carbone

or,	2 vol.	hydrogène pèsent....	0,1382	14,29
	1 »	vapeur de carbone....	0,8290	85,71
			0,9672	100,00.

Ce nombre se rapproche beaucoup de la densité 0,9784 trouvée par l'expérience.

La formule que l'on donne à l'hydrogène bicarboné est C^4H^4.

Le gaz de l'éclairage est un mélange, à proportions variables, d'hydrogène, d'hydrogène protocarboné, d'hydrogène bicarboné et

de quelques autres hydrocarbures très-volatils. Nous décrirons dans le quatrième volume de cet ouvrage les procédés par lesquels on obtient ce gaz par la distillation de la houille. Nous nous bornerons pour le moment à indiquer le parti que l'on en tire dans les laboratoires pour le chauffage des appareils. Les lampes à gaz remplacent avec avantage les lampes à alcool; on y trouve, à la fois, économie et facilité pour régler la chaleur et la maintenir aussi longtemps qu'on le veut, sans avoir besoin de s'en occuper. Un bec à gaz ordinaire peut être utilisé pour chauffer un ballon de verre ou une capsule; mais le fond du vase ne tarde pas à se couvrir de noir de fumée par suite d'une combustion incomplète au contact des parois froides. Pour éviter cet inconvénient, on donne ordinairement au bec la forme que représente en coupe la figure 285 *b*. Le tube *ab* représente le bec de gaz; son orifice est plus ou moins grand, suivant la dimension que l'on veut donner à la flamme. Un tube de laiton *cd* enveloppe le tube *ab* et s'élève à 5 ou 6 centimètres au-dessus de l'orifice *a*. Des orifices *o*, *o'*, percés vers le bas du tube *cd*, permettent à l'air atmosphérique d'y pénétrer.

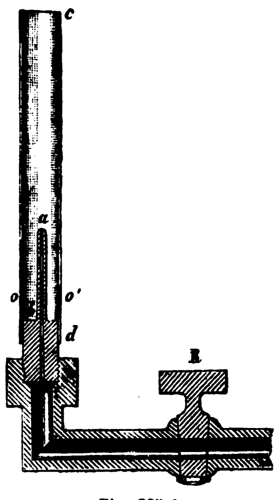


Fig. 285 *b*.

Le robinet R étant ouvert, le gaz s'échappe de l'orifice *a*, se mêle à l'air du tube *cd*, et, si l'on approche une allumette de l'orifice *c*, le mélange explosif s'enflamme et continue à brûler avec une flamme bleue, non éclairante. La chaleur développée par cette combustion détermine un tirage de l'air par les trous *o*, *o'*, et le gaz de l'éclairage brûle constamment à l'orifice *d*, mélangé avec un excès d'air atmosphérique, c'est-à-dire dans des conditions où il ne déposera pas de noir de fumée sur les corps froids. En ouvrant plus ou moins le robinet R, on règle les dimensions de la flamme, et, par suite, la quantité de chaleur dégagée.

A l'aide d'un bec de gaz, on peut obtenir la chaleur nécessaire pour chauffer au rouge un creuset de platine et y faire fondre des matières très-réfractaires. On doit, dans ce cas, alimenter la flamme par un courant d'air forcé, tel qu'on le produit avec le soufflet d'une lampe d'émailleur. Les figures 285 *c* et 285 *d* représentent une dis-

position de bec à gaz très-commode pour cet objet. La figure 285 *d* en montre une coupe verticale. Un pied en fonte porte une colonne creuse *h*, munie d'une tubulure latérale *r*. Dans cette colonne s'engage, à frottement, un tube courbé *hfe*, qui s'engage lui-même, à

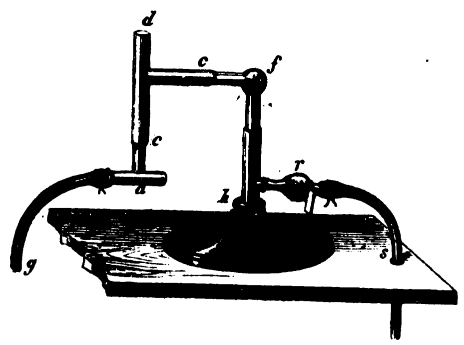


Fig. 285 *c*.

frottement, dans un tube en T, *edc*. Le tube *ab* s'ajuste, à frottement, dans le tube *cd*. Le gaz arrive au tube *ab* par un tube en caoutchouc *g*, et s'échappe par l'orifice *b*. La tubulure *r* est mise en communication avec le soufflet de la lampe d'émailleur; l'air est donc lancé par le tube coudé *srfed* et se mêle au gaz sortant par *ab*; le mélange brûle complétement à l'orifice *d*. Suivant que l'on veut avoir un jet de flamme considérable ou faible, on ajuste en *b* une ouverture large ou petite. On règle le courant d'air en ouvrant plus ou moins le robinet *r*; enfin, on change aussi la nature de la flamme en enfonçant plus ou moins le tube *ab* dans le tube *cd*. L'ajustement des tubes qui tournent ou glissent à frottement les uns dans les autres permet de diriger la flamme comme on veut, horizontalement, verticalement, ou sous une obliquité quelconque; de sorte que le même appareil peut servir pour souffler le verre, faire des soudures, chauffer un creuset au rouge, etc., etc. Nous ver-

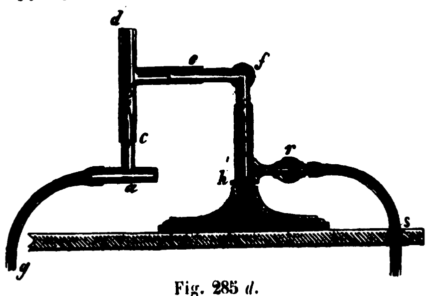


Fig. 285 *d*.

rons, par la suite, d'autres dispositions que l'on donne aux becs de gaz pour les faire servir aux diverses opérations du laboratoire.

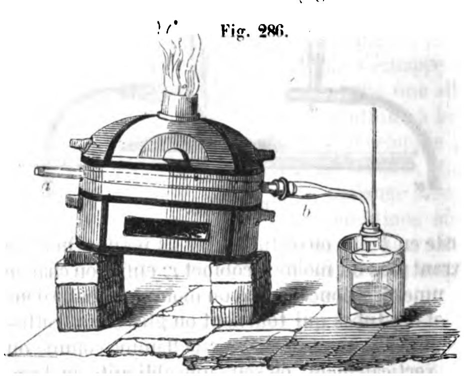
COMBINAISON DU CARBONE AVEC LE SOUFRE.

Sulfure de carbone ou *acide sulfocarbonique*, CS^2.

§ 267. Le soufre et le charbon ne se combinent pas lorsqu'on chauffe ces deux corps mélangés sous la pression ordinaire de l'atmosphère; le soufre distille avant que la température soit assez élevée pour que la combinaison ait lieu. Mais, si l'on chauffe le charbon au rouge, dans un tube de porcelaine, et que l'on fasse passer ensuite le soufre en vapeur à travers ce tube, la combustion du charbon a lieu dans la vapeur de soufre comme dans l'oxygène. Lorsque le charbon brûle dans l'oxygène, il se change en acide carbonique, CO^2; lorsqu'il brûle dans la vapeur de soufre, il se change en sulfure de carbone ou acide sulfocarbonique, CS^2. Seulement, dans la combustion au milieu de l'oxygène, il faut que ce gaz soit en excès, sans quoi il se forme de l'oxyde de carbone, CO. On n'a rien de semblable à craindre dans la combustion du charbon au milieu de la vapeur de soufre; il ne se forme jamais que de l'acide sulfocarbonique, et l'on n'a pas réussi jusqu'ici à préparer de combinaisons du carbone moins sulfurées.

Pour obtenir le sulfure de carbone, on remplit, de petits fragments de braise concassée, un tube de porcelaine que l'on dispose dans un fourneau à réverbère (fig. 286). L'extrémité *a* du tube est fermée par un bouchon de liége; elle doit sortir assez du fourneau pour que le bouchon ne brûle pas. A l'autre extrémité *b* du tube, on adapte une allonge recourbée dont le bec plonge d'une très-petite quantité dans l'eau d'un flacon récipient. Le tube de porcelaine étant chauffé au rouge, on introduit un fragment de soufre en *a*, et l'on remet immédiatement le bouchon. Le soufre fond, et, comme

Fig. 286.



le tube est un peu incliné de *a* vers *b*, le soufre fondu coule vers les parties les plus chaudes du tube, où il se vaporise. La vapeur de soufre passe sur le charbon incandescent; il se forme du sulfure de carbone qui se condense dans l'allonge et tombe en gouttes huileuses au fond de l'eau du récipient. Lorsque le dégagement de vapeurs cesse, on ajoute un nouveau morceau de soufre, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le charbon du tube ait disparu en grande partie.

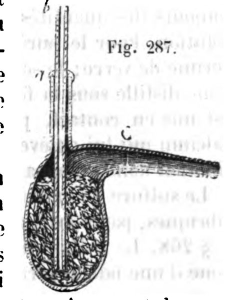


Fig. 287.

Lorsqu'on veut préparer une quantité un peu considérable de sulfure de carbone, on remplace le tube de porcelaine par une cornue de grès tubulée (fig. 287). On adapte dans la tubulure un tube de porcelaine *ab* qui descend jusque près du fond de la cornue, et on lute ce tube sur l'ouverture *a* au moyen d'argile. On remplit ensuite complétement la cornue de fragments de braise, et on la dispose dans un fourneau muni de son laboratoire (fig. 288). Au col de la cornue est fixé un

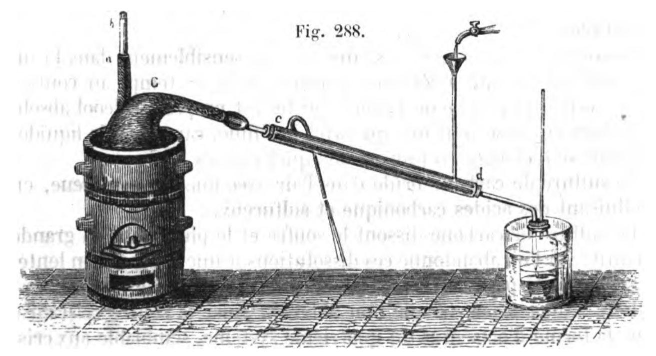


Fig. 288.

large tube qui traverse un manchon *ad* rempli d'eau froide et qui communique avec un récipient comme dans l'opération précédente.

On porte la cornue à une forte chaleur rouge, puis on projette successivement des morceaux de soufre dans le tube de porcelaine, en bouchant, immédiatement après, son ouverture avec un bouchon de liége. Le fragment de soufre tombe au fond de la cornue, où il se réduit en vapeur. Cette vapeur, traversant la masse de charbon incandescente, produit du sulfure de carbone qui se condense dans le réfrigérant et coule dans le récipient. On peut, avec cet ap-

pareil, obtenir facilement, et en peu d'heures, plusieurs centaines de grammes de sulfure de carbone.

Le sulfure de carbone que l'on trouve dans le récipient forme sous l'eau une couche huileuse, jaune; il n'est pas pur, et renferme toujours des quantités plus ou moins considérables de soufre en dissolution. Pour le purifier, on le distille au bain-marie dans une cornue de verre; le soufre reste dans la cornue, et le sulfure de carbone distille sous la forme d'un liquide incolore. Le liquide distillé est mis en contact, pendant quelque temps, avec du chlorure de calcium qui lui enlève l'eau; puis il est soumis à une nouvelle distillation dans un appareil parfaitement sec.

Le sulfure de carbone est aujourd'hui préparé en grand dans les fabriques, parce qu'il a reçu plusieurs applications industrielles.

§ 268. Le sulfure de carbone est un liquide incolore très-mobile, doué d'une odeur particulière, extrêmement désagréable. Sa densité

est à..... 0° de..... 1,293
et à..... 15° de..... 1,271

Il bout à 48° sous la pression ordinaire de l'atmosphère, de sorte que, à la température ordinaire, sa vapeur a déjà une tension considérable; le liquide s'évapore promptement, et produit alors un grand froid.

Le sulfure de carbone ne se dissout pas sensiblement dans l'eau. Cependant l'eau qui a séjourné pendant quelque temps au contact de ce corps s'imprègne de l'odeur qui lui est propre. L'alcool absolu et l'éther en dissolvent une quantité indéfinie, car ces trois liquides peuvent se mélanger en proportions quelconques.

Le sulfure de carbone brûle dans l'air avec une flamme bleue, en produisant des acides carbonique et sulfureux.

Le sulfure de carbone dissout le soufre et le phosphore en grande quantité; si l'on abandonne ces dissolutions à une évaporation lente, le soufre et le phosphore se déposent sous la forme de cristaux réguliers. Nous avons vu que l'on obtenait ainsi le soufre cristallisé sous la forme d'octaèdres du quatrième système, semblable aux cristaux naturels que l'on trouve dans les solfatares.

Le sulfure de carbone est un agent de sulfuration très-énergique. Lorsqu'on le fait passer en vapeur sur des oxydes métalliques chauffés au rouge, son carbone enlève l'oxygène, et le soufre se combine au métal. On a réussi ainsi à obtenir des sulfures métalliques, qu'on n'avait pas pu préparer par d'autres moyens.

§ 269. On analyse le sulfure de carbone en le brûlant avec de l'oxyde de cuivre, de manière à transformer le carbone en acide carbonique et le soufre en acide sulfurique.

Il faut peser d'abord très-exactement une certaine quantité de ce corps dans des conditions telles, que, malgré sa grande volatilité, il ne puisse pas s'en perdre par évaporation. A cet effet on prépare une ampoule A (fig. 289) en verre placée entre deux pointes étirées *a*, *b*. On détermine le poids de cette ampoule, puis on la remplit de sulfure de carbone. Pour cela on enfonce une des pointes *a* de l'ampoule dans le liquide, et on aspire par l'autre pointe *b*, jusqu'à ce que l'ampoule soit à peu près complétement remplie; on applique alors le doigt sur l'ouverture libre *b* de l'ampoule, on la retire et on plonge l'extrémité de la pointe *a* dans la partie la plus chaude de la flamme d'une lampe à alcool, ou, mieux, dans la flamme que l'on projette au moyen du chalumeau; cette pointe fond et se ferme hermétiquement. On en fait autant pour l'autre extrémité *b*, de sorte que le sulfure de carbone est hermétiquement renfermé dans l'ampoule. Si l'on détermine de nouveau le poids de l'ampoule pleine, l'augmentation qu'il a subie représente nécessairement la quantité de sulfure de carbone introduit.



Fig. 289.

D'un autre côté, on a disposé un tube de verre, étiré en pointe à l'une de ses extrémités *b*, et ouvert librement à son extrémité *a* (fig. 290). On a calciné préalablement de l'oxyde de cuivre dans un

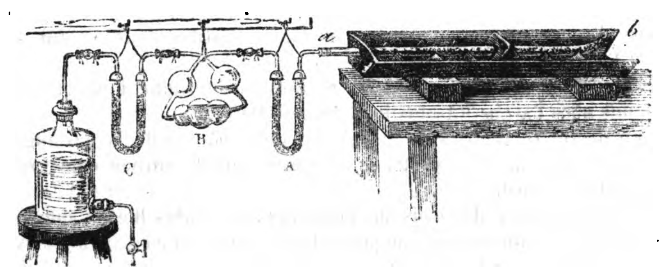


Fig. 290.

creuset de terre, et on l'a laissé refroidir complétement dans un espace où il ne puisse pas attirer l'humidité de l'air. Le tube ayant été parfaitement desséché, on fait un trait avec la lime ou le silex sur l'une des pointes de l'ampoule; puis, en tirant sur cette extrémité, on détache nettement cette pointe et on ouvre l'ampoule. On fait tomber au fond du tube l'ampoule et le bout de verre détaché, et l'on verse immédiatement par-dessus une hauteur de 2 à 3 décimètres d'oxyde de cuivre. On achève de remplir le tube avec de l'oxyde de

plomb ou litharge, qui doit occuper dans le tube une longueur de 3 décimètres au moins. On place le tube sur un fourneau long en tôle, et l'on adapte à son extrémité ouverte *a* la suite des appareils A, B, C, que nous avons décrits (§ 260). Le tube A à ponce sulfurique a été pesé exactement; il en est de même de l'appareil à potasse B, et du tube C, rempli de fragments de potasse, qui ont été pesés ensemble.

Lorsque l'appareil est disposé (et il est important que cela ait lieu dans le moins de temps possible; sans quoi, le sulfure de carbone contenu dans l'ampoule ouverte donnerait des vapeurs qui se répandraient dans le tube, et échapperaient à la combustion au commencement de l'expérience); on chauffe rapidement avec des charbons bien incandescents la partie antérieure du tube qui renferme l'oxyde de plomb; puis on chauffe progressivement la portion du tube qui renferme l'oxyde de cuivre; enfin, on approche avec précaution un charbon de l'ampoule, de manière à déterminer une distillation lente de sulfure de carbone. La vapeur passe sur l'oxyde de cuivre, et se brûle; son carbone produit de l'acide carbonique et le soufre reste en grande partie combiné avec l'oxyde de cuivre, à l'état de sous-sulfate de protoxyde. Une partie, cependant, se dégage à l'état d'acide sulfureux, et accompagnerait l'acide carbonique, si elle n'était pas absorbée complétement par l'oxyde de plomb chauffé qui se trouve dans la partie antérieure du tube. L'acide carbonique seul vient donc s'absorber dans les tubes B et C.

Lorsque le dégagement du gaz a cessé, on termine l'expérience comme nous l'avons dit plus haut (page 391).

En pesant de nouveau le tube A, on reconnait qu'il n'a pas augmenté sensiblement de poids, ce qui prouve que la substance ne renfermait pas d'hydrogène.

L'augmentation de poids de l'ensemble des tubes B et C donne le poids de l'acide carbonique produit; par suite, on connaît le poids du carbone qui est contenu dans le sulfure de carbone soumis à l'analyse.

Comme le sulfure de carbone ne renferme que du carbone et du soufre, il est clair qu'on obtiendra la quantité de soufre par différence. Mais on peut aussi déterminer cette quantité directement, et avoir, ainsi, une analyse complète de la substance.

A cet effet, on pèse une nouvelle quantité de sulfure de carbone dans une ampoule fermée, comme il vient d'être dit. On place cette ampoule, après l'avoir ouverte à l'une de ses extrémités, au fond d'un tube de verre, semblable à celui que nous avons employé dans

l'expérience précédente, mais qui n'a pas besoin d'être aussi long. On remplit complétement ce tube d'un mélange d'oxyde de cuivre et de carbonate de soude, et on ferme l'extrémité ouverte avec un bouchon percé d'un trou. On chauffe progressivement le mélange d'oxyde de cuivre et de carbonate de soude, en n'approchant les charbons de l'extrémité qui renferme l'ampoule que lorsque la partie antérieure du tube est chauffée au rouge sombre. La vapeur du sulfure de carbone se brûle. L'acide carbonique se dégage, et le soufre se change en acide sulfurique qui se combine avec la soude.

Lorsque l'opération est terminée, et que le tube s'est complétement refroidi, on retire la matière du tube et on la fait tomber dans une capsule; puis on passe, à plusieurs reprises, dans le tube, de l'eau chaude que l'on verse ensuite dans la même capsule, en évitant d'en perdre la m indre goutte; enfin on chauffe la capsule, pendant quelque temps, avec la matière et l'eau qu'elle contient. Le carbonate de soude en excès et le sulfate de soude se dissolvent; on filtre la liqueur, et on lave le résidu à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il n'abandonne plus de matière soluble. Tout l'acide sulfurique produit par la combustion du sulfure de carbone se trouve donc alors dans la liqueur, mêlé avec un grand excès de carbonate de soude. Pour le doser, on commence par verser de l'acide chlorhydrique dans la dissolution jusqu'à ce qu'elle manifeste une réaction fortement acide; le carbonate de soude est ainsi changé en chlorure de sodium. Si l'on verse ensuite dans la liqueur une dissolution de chlorure de baryum, l'acide sulfurique se précipitera complétement à l'état de sulfate de baryte. Du poids du sulfate obtenu, on conclura la quantité de soufre contenue dans le sulfure de carbone.

En combinant ensemble les résultats de ces deux analyses, on reconnaît que la substance analysée ne contient que du soufre et du carbone dans le rapport de

1 éq. carbone...........	75,0	15,79
2 » soufre............	400,0	84,21
	475,0	100,00

1 volume de vapeur de sulfure de carbone renferme :

$\frac{1}{3}$ vol. vapeur de soufre.............	2,2180
$\frac{1}{2}$ » vapeur de carbone............	0,4145
	2,6325

La densité de la vapeur du sulfure de carbone, trouvée par l'expérience directe, est, en effet, de 2,67.

Le sulfure de carbone présente la même formule en équivalents que l'acide carbonique. De même que l'acide carbonique se combine avec les protoxydes métalliques RO, et forme des carbonates

$$RO.CO^2,$$

de même le sulfure de carbone se combine avec les monosulfures ou protosulfures métalliques RS pour former de véritables sels

$$RS.CS^2,$$

qui sont souvent isomorphes avec les combinaisons correspondantes $RO.CO^2$.

Cette propriété a fait donner, avec raison, le nom d'*acide sulfocarbonique* au sulfure de carbone, et le nom de *sulfocarbonates* aux combinaisons qu'il forme avec les monosulfures.

COMBINAISON DU CARBONE AVEC L'AZOTE.

Azoture de carbone ou *cyanogène*, C^2Az ou Cy.

§ 270. Le carbone et l'azote forment une combinaison très-importante, le cyanogène [1], dont l'étude complète sera mieux placée parmi les produits que nous extrayons du règne animal. Mais, comme les combinaisons du cyanogène avec les métaux présentent une analogie complète avec les chlorures correspondants, et sont fréquemment employées comme réactifs pour caractériser les dissolutions métalliques et les distinguer les unes des autres, nous donnerons dès à présent les principales propriétés de ce corps, ainsi que celles de la combinaison qu'il forme avec l'hydrogène, l'*acide cyanhydrique*, qui correspond complétement à l'acide chlorhydrique.

Le carbone et l'azote ne se combinent pas directement; mais, si l'on chauffe ensemble, dans un tube de porcelaine, un mélange de carbonate de potasse et de charbon, et que l'on fasse traverser ce tube par un courant de gaz azote, il se dégage de l'oxyde de carbone; et, si l'on reprend ensuite le résidu par l'eau, on dissout une proportion notable de cyanure de potassium qui s'est formé.

Si l'on fait passer du gaz ammoniac sur du charbon chauffé au rouge, il se dégage de l'hydrogène et il se forme du cyanhydrate d'ammoniaque qui se sublime en beaux cristaux :

$$2AzH^3 + 2C = AzH^3.C^2AzH + 2H.$$

Le cyanure de potassium se prépare en grand, dans les arts, en

[1] La découverte du cyanogène, due à Gay-Lussac, a été d'une grande importance pour les sciences chimiques, parce qu'elle a montré le premier exemple d'un corps composé jouant, dans ses combinaisons, le même rôle qu'un corps simple.

chauffant, dans des vases en fer, des mélanges de carbonate de potasse et des résidus charbonneux que l'on obtient par la calcination incomplète des matières animales, telles que de la chair, des os, de la corne, etc., etc. Nous décrirons cette préparation plus loin, lorsque nous nous occuperons du cyanure de potassium.

Si l'on verse, dans une dissolution concentrée et chaude de cyanure de potassium, une dissolution chaude de nitrate de mercure, et qu'on laisse refroidir les liqueurs mélangées, il se sépare du cyanure de mercure cristallisé, que l'on peut purifier par une nouvelle cristallisation. Au moyen de ce cyanure de mercure, on prépare facilement le cyanogène et l'acide cyanhydrique.

On prépare le cyanogène en chauffant du cyanure de mercure dans une petite cornue, ou dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, et muni d'un tube abducteur qui amène le gaz sous une cloche placée sur une cuve à eau ou mieux sur la cuve à mercure (fig. 291). Le

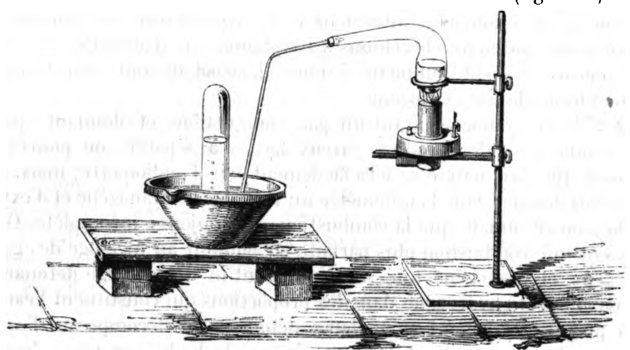


Fig. 291.

cyanure de mercure se décompose en cyanogène qui devient libre, et en mercure métallique qui vient se condenser sous la forme de gouttelettes dans la partie supérieure de la cornue. En chauffant jusqu'au moment où le dégagement cesse, on reconnaît que la matière ne subit pas entièrement la décomposition simple que nous venons d'indiquer; il reste une matière brune, qui présente exactement la même composition que le cyanogène, et à laquelle on a donné, pour cette raison, le nom de *paracyanogène*. La portion du cyanogène qui passe à cet état isomérique est variable suivant la manière dont on chauffe le cyanure de mercure; mais on n'a pas réussi, jusqu'ici, à conduire l'opération de manière à éviter complétement sa formation.

Le cyanogène est un gaz incolore, d'une odeur vive, particulière, qui rappelle celle du kirsch. Sa densité est 1,86. Le gaz cyanogène se liquéfie lorsqu'on le comprime à la température ordinaire par une pression de 4 à 5 atmosphères, ou lorsqu'on le refroidit jusqu'à — 20° sans augmenter la pression. Le cyanogène liquide est un fluide incolore, très-mobile, qui a une densité d'environ 0,9.

Le cyanogène brûle avec une flamme d'une couleur pourprée très-caractéristique ; il donne alors de l'acide carbonique, et l'azote devient libre.

L'eau dissout de 4 à 5 fois son volume de gaz cyanogène, mais elle abandonne facilement le gaz dissous quand on élève la température. La dissolution aqueuse de cyanogène, abandonnée à elle-même dans un flacon bouché, ne tarde pas à se colorer en brun, et il se dépose, au bout de quelque temps, une poudre brune. La décomposition que le cyanogène subit dans cette circonstance est trop complexe pour que nous cherchions à l'expliquer ici ; d'ailleurs, elle n'a pas encore été suffisamment étudiée. L'alcool dissout 20 à 25 fois son volume de gaz cyanogène.

§ 271. Le cyanogène étant un gaz combustible, et donnant, par sa combustion, des produits gazeux faciles à séparer, on pourrait penser que son analyse se fera facilement dans l'eudiomètre; mais, si l'on fait détoner dans l'eudiomètre un mélange de cyanogène et d'oxygène, on reconnaît que la combustion est toujours incomplète. On obtient une combustion plus parfaite en ajoutant au mélange des gaz oxygène et cyanogène une certaine quantité de mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau. On prépare facilement ce mélange détonant en décomposant l'eau par la pile, et recueillant dans une même cloche les gaz qui se dégagent aux deux pôles.

Supposons que l'on ait introduit dans l'eudiomètre :

	100	de gaz cyanogène
	250	» oxygène
Total......	350	

et, en outre, un volume indéterminé de mélange détonant, que l'on n'a pas besoin de mesurer, puisque, par la combustion, il se condensera à l'état d'eau ; on attendra quelques minutes pour que les gaz soient bien mélangés, puis on fera passer l'étincelle électrique. Par la combustion, le mélange détonant se changera en eau, le cyanogène donnera de l'acide carbonique et de l'azote libre. On mesurera le volume du gaz, composé d'acide carbonique, d'azote

et de l'oxygène qui aura été mis en excès, et l'on trouvera qu'il est de 350.

Si l'on agite le mélange gazeux avec une petite quantité d'une dissolution de potasse caustique, on absorbe l'acide carbonique, et il ne reste plus que l'azote et l'oxygène. On trouve que le volume de ces deux derniers gaz est 150.

Les 100 de cyanogène ont donc donné 200 d'acide carbonique renfermant 100 de vapeur de carbone.

Reste à analyser le mélange 150 d'azote et d'oxygène. A cet effet, on introduit dans l'eudiomètre une certaine quantité d'hydrogène, par exemple 150 parties, volume total 300, et l'on fait passer l'étincelle électrique. Après l'explosion, on mesure le volume du gaz restant, on trouve qu'il est de 150; 150 parties ont donc disparu par la combustion; elles sont évidemment composées d'oxygène et d'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau, c'est-à-dire de 100 hydrogène et de 50 oxygène.

Dans les 150 de mélange d'azote et d'oxygène qui nous restaient après l'absorption de l'acide carbonique par la potasse, il y avait donc 50 d'oxygène et, par suite, 100 d'azote.

Il résulte de là que 100 parties de cyanogène renferment :

100 de vapeur de carbone
100 d'azote.

1 volume de gaz cyanogène renferme donc 1 volume de vapeur de carbone et 1 volume d'azote, condensés en 1 volume. Cette analyse est confirmée par la densité du gaz cyanogène que l'on a déterminée directement par l'expérience.

En effet, 1 vol. vapeur de carbone pèse..........	0,8290
1 » gaz azote..........................	0,9715
La somme pèse......	1,8005;

ce qui ne diffère pas beaucoup du nombre 1,86 que les pesées directes ont donné pour le gaz cyanogène. La différence entre les deux nombres est cependant trop grande pour qu'on puisse l'attribuer à des erreurs d'observation. Elle tient à ce que, à la température ordinaire, les molécules du gaz cyanogène sont déjà plus rapprochées qu'elles ne devraient l'être, si ce gaz pouvait être assimilé aux gaz plus parfaits, tels que les gaz azote, hydrogène, etc.

L'analyse eudiométrique que nous venons de décrire ne donne pas des résultats très-exacts. Cela tient . 1° à ce que le gaz cyanogène que nous mesurons est déjà dans un état de condensation anomale, ainsi que nous venons de le dire, et que par conséquent son volume observé est trop petit; 2° à ce que, dans la combustion du cyanogène

par l'oxygène, en présence du mercure, il se forme souvent une petite quantité de protonitrate de mercure qui fait disparaître une certaine quantité d'azote et d'oxygène.

On peut obtenir plus exactement la composition du cyanogène, en brûlant ce gaz par de l'oxyde de cuivre, et recueillant les produits gazeux de la combustion. On remplit un tube de verre moitié d'oxyde de cuivre et moitié de cuivre métallique. A l'une des extrémités du tube, on adapte un tube abducteur qui amène les gaz sur une cuve à mercure, et, à l'autre extrémité, on adapte, au moyen d'un bouchon, une petite cornue de verre renfermant du cyanure de mercure. On chauffe le tube au rouge, puis on décompose lentement, par la chaleur, le cyanure de mercure. Le cyanogène passe d'abord sur l'oxyde de cuivre, où il se brûle en acide carbonique et azote; le mélange de ces deux gaz passe ensuite dans la partie antérieure du tube qui renferme du cuivre métallique. Le cuivre décompose les oxydes d'azote qui auraient pu se former dans la combustion du cyanogène; enfin les gaz s'échappent à travers le mercure. Après avoir laissé perdre une proportion un peu considérable de gaz, afin d'être sûr que l'appareil ne renferme plus la moindre partie de l'air atmosphérique qui le remplissait précédemment, on en recueille une portion dans une cloche divisée et on la mesure exactement. On introduit ensuite une petite quantité de dissolution de potasse qui absorbe l'acide carbonique; le volume gazeux se réduit ainsi au $\frac{1}{3}$.

Cette expérience montre que le gaz cyanogène, en brûlant dans l'oxygène, donne un volume de gaz acide carbonique double de celui du gaz azote qui devient libre. Ce résultat suffit, en le combinant avec les densités connues des gaz cyanogène et azote, et avec la composition de l'acide carbonique, pour obtenir la composition du cyanogène.

En effet, 2 volumes d'acide carbonique renferment 1 volume de vapeur de carbone qui pèse 0,8290
1 volume azote pèse 0,9715

1,8005

un poids 1,8005 de cyanogène renferme donc :

0,8290 carbone,
0,9715 azote.

Par suite, 100 de cyanogène contiennent :

Carbone...............	46,15
Azote.................	53,85
	100,00

Le nombre 1,800 différant du nombre 1,86, que l'expérience a donné pour la densité du gaz cyanogène, assez peu pour que l'on attribue la différence à ce que le cyanogène ne présente pas à la température ordinaire l'élasticité normale, on peut conclure, des nombres ci-dessus, que 1 volume de cyanogène renferme 1 volume de vapeur de carbone et 1 volume de gaz azote.

L'analyse du cyanogène peut se faire encore par une autre méthode qui présente même plus d'exactitude que celles que nous avons décrites jusqu'ici. Elle consiste tout simplement à brûler par l'oxyde de cuivre un cyanure métallique dont la composition soit facile à déterminer, le cyanure de mercure, par exemple.

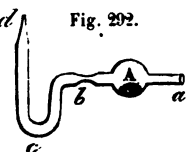


Fig. 292.

A cet effet, on commence par déterminer la quantité de mercure que renferme 1 gramme de cyanure de mercure. On place une certaine quantité de cyanure de mercure dans une boule A d'un tube recourbé *abcd* (fig. 292), on met l'extrémité *a* en communication avec un appareil qui dégage lentement du gaz hydrogène. L'extrémité *d* est effilée en pointe.

On chauffe la boule A avec une lampe à alcool; le cyanure de mercure se décompose, le mercure devient libre, et il est chassé par le courant gazeux dans la partie *bcd*, où il se condense. Quand l'opération est achevée, ce qu'il est facile de reconnaître à ce qu'il ne se condense plus de vapeur mercurielle, on coupe le tube dans la partie *b*, où l'on a eu soin de l'étirer préalablement, afin de rendre la rupture plus facile. On prend, sur la balance, la tare de la portion détachée *bcd* avec le mercure contenu, on enlève complétement ce mercure, et on replace le tube *bcd* sur la balance. Les poids qu'il faut ajouter pour rétablir l'équilibre représentent exactement celui du mercure obtenu.

On trouvera ainsi que 100 parties de cyanure de mercure renferment

	79,36	mercure
et, par suite,	20,64	cyanogène
	100,00.	

La composition du cyanure de mercure étant connue, il suffit, pour déterminer celle du cyanogène, de brûler par l'oxyde de cuivre un poids connu de ce cyanure, et de déterminer les poids d'acide carbonique et d'azote qu'il produit.

La détermination de l'acide carbonique se fait exactement comme pour l'analyse de l'acide oxalique (§ 260); seulement, comme la substance renferme de l'azote, et qu'il est à craindre qu'elle ne donne

par sa combustion une certaine quantité d'oxyde d'azote, on a soin de prendre un tube plus long, et de mettre à la partie antérieure environ 2 décimètres de cuivre métallique. Le mercure se condense dans le tube A, que l'on a rempli de fragments de chlorure de calcium, et l'augmentation de poids subie par l'ensemble des tubes B et C donne le poids de l'acide carbonique produit.

Pour déterminer la quantité d'azote renfermée dans le cyanure de mercure, on emploie l'appareil qui nous a servi pour déterminer l'azote de l'azotate de plomb (§ 108).

On place, au fond du tube *ab* une certaine quantité de bicarbonate de soude; par-dessus, on introduit une colonne de 4 à 5 centimètres d'oxyde de cuivre, ensuite un mélange d'un poids connu de cyanure de mercure et d'oxyde de cuivre, puis une nouvelle quantité d'oxyde de cuivre pur, et, enfin, une longueur de 2 décimètres de cuivre métallique. L'opération se conduit, d'ailleurs, exactement comme nous l'avons dit (§ 108). A la fin de l'expérience, on détermine le volume du gaz azote qui reste seul dans la cloche, et on en déduit le poids de l'azote contenu dans le poids du cyanure de mercure sur lequel on a opéré.

Acide cyanhydrique, $H.C^2Az$ ou HCy.

§ 272. Le cyanogène et l'hydrogène ne se combinent pas directement. On obtient l'acide cyanhydrique en décomposant les cyanures métalliques par l'acide chlorhydrique.

On peut préparer l'acide cyanhydrique à l'état anhydre ou en dissolution dans de l'eau.

Pour obtenir l'acide anhydre, on décompose le cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique concentré dans un petit ballon (fig. 293).

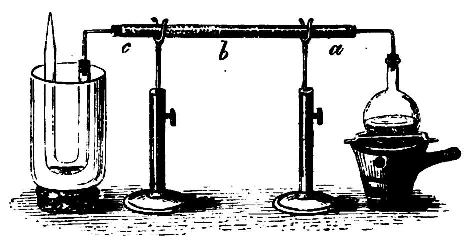


Fig. 293.

On met ce ballon en communication avec un tube *abc*, dont la première moitié *ab* est remplie de fragments de marbre, et la seconde moitié *bc* est remplie de morceaux de chlorure de calcium fondu. A la suite

du tube *abc* on place un tube en U, entouré d'un mélange réfrigérant. L'acide chlorhydrique décompose le cyanure de mercure

$$HgCy + HCl = HgCl + HCy;$$

il se dégage de l'acide cyanhydrique gazeux, mais ce gaz entraîne de l'acide chlorhydrique et de la vapeur aqueuse. Le mélange passe dans le tube *abc;* l'acide chlorhydrique, qui est un acide puissant, décompose le marbre; il se forme du chlorure de calcium, de l'eau, et l'acide carbonique devient libre :

$$CaO.CO^2 + HCl = CaCl + HO + CO^2;$$

l'acide cyanhydrique, qui est au contraire un acide très-faible, ne réagit pas sur le carbonate de chaux. On a donc un mélange de gaz cyanhydrique, d'acide carbonique et de vapeur d'eau qui pénètre dans la seconde moitié *bc* du tube, remplie de chlorure de calcium; la vapeur d'eau est seule absorbée, et le mélange des gaz cyanhydrique et carbonique passe dans le tube refroidi. L'acide cyanhydrique se condense à l'état liquide, tandis que l'acide carbonique conserve l'état gazeux; mais l'acide cyanhydrique renferme nécessairement en dissolution toute la quantité d'acide carbonique qu'il peut absorber dans les circonstances où il s'est condensé.

Il vaut mieux préparer l'acide cyanhydrique anhydre en décomposant le cyanure de mercure par l'acide sulfhydrique gazeux. A cet effet, on place le cyanure de mercure dans un long tube de verre *ab*, à la suite duquel on dispose un tube en U refroidi par un mélange réfrigérant. On met l'extrémité *a* en communication avec

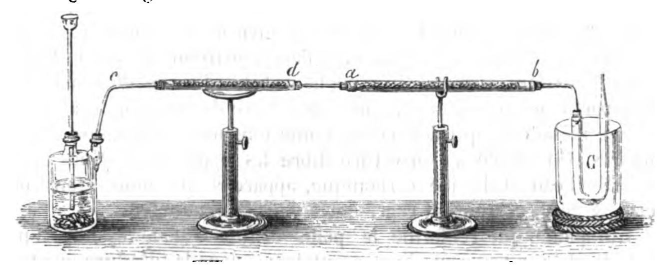


Fig. 294.

un appareil qui dégage du gaz acide sulfhydrique sec, que l'on prépare, en décomposant à froid, dans un flacon tubulé, du sulfure de fer fondu par de l'acide sulfurique étendu; on produit ainsi un courant lent de gaz acide sufhydrique que l'on règle à volonté. Le gaz se dessèche en traversant un tube *cd* rempli de fragments

de chlorure de calcium. Le cyanure de mercure se décompose au contact de l'acide sulfhydrique; il se forme du sulfure de mercure et de l'acide cyanhydrique anhydre, qui reste gazeux dans le tube *ab*, si l'on a soin de maintenir ce tube à une température supérieure à 25°; cet acide va se condenser dans le récipient refroidi. La décomposition du cyanure de mercure se fait de proche en proche à partir de l'extrémité *a*, si le courant du gaz acide sulfhydrique est lent; et, comme le cyanure de mercure blanc se transforme en sulfure noir, on peut suivre facilement les progrès de l'opération. Si donc on arrête l'expérience avant que toute la colonne de cyanure soit décomposée, on obtient dans le récipient de l'acide cyanhydrique parfaitement pur.

L'acide cyanhydrique forme un liquide incolore, très-mobile, qui se solidifie à — 15°, et bout à + 26°,5. Le froid, que ce liquide produit en s'évaporant à l'air suffit ordinairement pour congeler la partie qui est restée liquide. La densité de l'acide cyanhydrique liquide est 0,697. La densité de sa vapeur est de 0,947. L'odeur de l'acide cyanhydrique est très-pénétrante; elle rappelle celle des amandes amères.

§ 273. L'analyse complète de l'acide cyanhydrique peut se faire avec beaucoup d'exactitude; elle se compose de deux parties distinctes : la détermination simultanée de l'hydrogène et du carbone, et la détermination de l'azote. Pour les deux expériences, l'acide cyanhydrique liquide est placé dans une petite ampoule étirée entre deux pointes fermées, et on connaît rigoureusement son poids.

Pour déterminer l'hydrogène et le carbone, on dispose un tube en verre peu fusible, de 60 centimètres environ de longueur, ouvert à l'une de ses extrémités, étiré, à l'autre extrémité, sous la forme d'une tubulure ouverte. On remplit ce tube d'oxyde de cuivre sur une partie de sa longueur, puis on achève de le remplir avec du cuivre métallique qui doit occuper une longueur d'au moins 2 décimètres. On adapte à l'ouverture libre les appareils destinés à recueillir l'eau et l'acide carbonique, appareils que nous avons décrits (§ 260), et qui sont représentés dans la figure 279.

L'ampoule qui renferme le poids connu d'acide cyanhydrique est attachée, au moyen d'un caoutchouc, dans la tubulure qui termine le tube, de manière que la partie effilée, celle qui est restée fermée, s'engage dans la tubulure sur une longueur d'environ 1 centimètre. On chauffe au rouge le tube à combustion, puis, en appuyant la pointe de l'ampoule contre les parois intérieures de la tubulure, on en détermine la rupture et on ouvre ainsi l'ampoule. L'acide cyanhydrique distille aussitôt; ses vapeurs sont brûlées par

l'oxyde de cuivre; il se forme de l'eau, de l'acide carbonique, de l'azote et du deutoxyde d'azote; mais ce dernier gaz est décomposé par le cuivre métallique chauffé qui remplit la partie antérieure du tube, et se réduit en azote. L'eau et l'acide carbonique se condensent dans les appareils A, B et C (fig. 279). La distillation de l'acide cyanhydrique peut d'ailleurs être réglée facilement en refroidissant convenablement l'ampoule. On termine l'opération comme il a été dit (page 391).

La détermination de l'azote se fait exactement comme dans l'analyse de l'acide hypoazotique (§ 120); seulement on remplit le tube à combustion, aux deux tiers, d'oxyde de cuivre, et le dernier tiers est rempli de cuivre métallique, comme dans l'expérience précédente. On trouve ainsi que 1 gramme d'acide cyanhydrique donne :

$0^{gr},333$ d'eau;

$1^{gr},629$ d'acide carbonique;

$412^{c.c},1$ de gaz azote sec à 0° et sous la pression de $0^{m},760$, qui correspondent à un poids $0^{gr},518$ d'azote.

On déduit de ces données expérimentales que l'acide cyanhydrique est composé de la manière suivante :

1 éq.	hydrogène	12,50	3,70
2 »	carbone	150,00	44,44
1 »	azote	175,00	51,86
1 »	acide cyanhydrique	337,50	100,00.

La formule de l'acide cyanhydrique est donc $H.C^2Az$ ou HCy.

Le cyanogène et l'hydrogène sont combinés dans l'acide cyanhydrique de la même manière que le chlore et l'hydrogène dans l'acide chlorhydrique. 1 volume d'acide cyanhydrique renferme, en effet, $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et $\frac{1}{2}$ volume de cyanogène sans condensation; car on a

$\frac{1}{2}$ densité de l'hydrogène	0,0346
$\frac{1}{2}$ densité du cyanogène	0,9300
	0,9646.

L'expérience directe a donné, pour la densité du gaz acide cyanhydrique, 0,947.

§ 274. L'acide cyanhydrique liquide doit être conservé dans des tubes fermés à la lampe, et que l'on remplit par le procédé que nous avons décrit à l'occasion de l'acide sulfureux (§ 129). Mais ce produit ne se conserve pas longtemps sans altération; au bout de peu de jours, le liquide brunit; et il se dépose bientôt une matière pulvérulente brune. La réaction chimique qui a lieu dans cette décom-

position imparfaite paraît très-complexe; elle n'a pas été étudiée, jusqu'ici, d'une manière approfondie.

L'acide cyanhydrique, appelé communément *acide prussique*, est un des poisons les plus violents que l'on connaisse. Une goutte, placée sur la langue d'un chien, le fait périr presque instantanément. C'est donc une substance qu'il ne faut manier qu'avec les plus grandes précautions, et dont on doit bien se garder de respirer les vapeurs.

L'acide cyanhydrique se dissout en toutes proportions dans l'eau. On prépare souvent ses dissolutions aqueuses dans les pharmacies, pour les usages de la médecine.

Pour préparer les dissolutions d'acide cyanhydrique, on place dans un ballon A (fig. 295) 1 partie de cyanoferrure de potassium, ou prussiate de potasse (cyanure double de potassium et de fer) ($2KCy + FeCy$), 1 $\frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique concentré, étendu de 2 parties d'eau. On adapte au ballon un long tube de verre *abc* que l'on maintient dans un manchon DE, à travers lequel on fait circuler un courant d'eau froide; le tube plonge d'une petite quantité dans l'eau d'un flacon B bien refroidi. On chauffe le ballon au bain-marie.

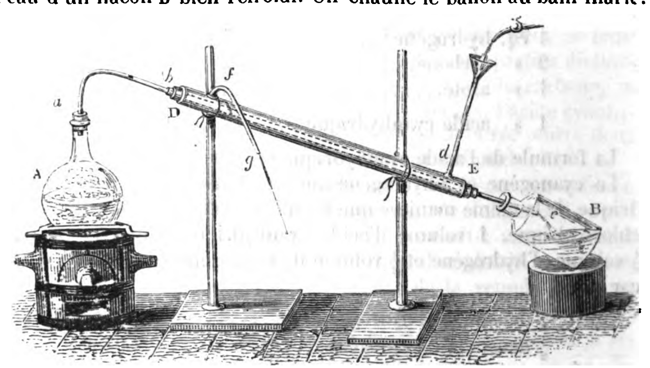


Fig. 295.

En plaçant dans le flacon des quantités plus ou moins grandes d'eau, on obtient des dissolutions d'acide cyanhydrique plus ou moins concentrées. Dans tous les cas, il est convenable de s'assurer de la quantité d'acide dissoute dans la liqueur. Il suffit, pour cela, d'en prendre un volume déterminé, et d'y verser une dissolution d'azotate d'argent; il se forme un précipité de cyanure d'argent dont le poids sert à déduire la quantité d'acide cyanhydrique.

On obtient également une dissolution dosée d'acide cyanhydri-

que en dissolvant dans l'eau une proportion connue de cyanure de mercure, et faisant passer à travers la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré; mais la dissolution renferme alors, en même temps, de l'acide sulfhydrique. On peut enlever ce dernier acide en agitant pendant quelques instants la liqueur avec du carbonate de plomb.

La dissolution d'acide cyanhydrique dans l'eau s'altère très-promptement; elle ne doit donc être préparée que peu de temps avant le moment où on veut l'employer.

REMARQUES SUR LES ÉQUIVALENTS DES CORPS SIMPLES MÉTALLOÏDES.

§ 275. Nous avons rapporté les équivalents des corps simples à l'équivalent de l'oxygène, supposé égal à 100; mais nous aurions pu choisir comme terme de comparaison tout autre corps simple . l'hydrogène, le chlore, etc. Nous aurions obtenu ainsi d'autres séries de nombres très-différents, par leurs valeurs absolues, de ceux que nous avons adoptés, mais qui auraient toujours présenté entre eux les mêmes rapports.

Posons l'équivalent 12,50 de l'hydrogène égal à l'unité, et calculons les valeurs numériques que prennent alors ceux des autres corps simples métalloïdes. Il est clair que, pour avoir l'équivalent de l'oxygène, dans cette hypothèse, il faudra poser la proportion

$$12{,}50 : 100 :: 1{,}00 : x, \text{ d'où } x = 8{,}00.$$

On calculera de même les équivalents des autres corps simples. Nous aurons ainsi la série suivante :

Équivalent de l'hydrogène	1,00
» de l'oxygène	8,00
» de l'azote	14,00
» du soufre	16,00
» du sélénium	40,00
» du tellure	64,52
» du chlore	35,45
» du brôme	78,26
» de l'iode	126,26
» du fluor	19,18

Équivalent	du phosphore	31,00
»	de l'arsenic	75,00
»	du bore	10,88
»	du silicium	21,35
»	du carbone	6,00

En jetant les yeux sur ce tableau, on remarque immédiatement que, sur quinze corps simples, il y en a huit, c'est-à-dire plus de la moitié, dont les équivalents sont représentés par des nombres entiers, ou, en d'autres termes, sont des multiples exacts de celui de l'hydrogène, le plus léger d'entre eux. Ce sont :

Hydrogène	Équivalent =	1,00
Oxygène	»	8,00
Azote	»	14,00
Soufre	»	16,00
Sélénium	»	40,00
Phosphore	»	31,00
Arsenic	»	75,00
Carbone	»	6,00

Si l'on ne connaissait que ces huit corps, on admettrait immédiatement cette loi : *les équivalents des corps simples métalloïdes sont des multiples exacts de l'équivalent de l'hydrogène* *. Mais les sept autres corps simples métalloïdes font exception.

Cependant il convient de remarquer qu'il reste encore beaucoup d'incertitude sur les véritables valeurs des équivalents de ces derniers corps. Plusieurs d'entre eux sont très-rares ; on n'est même pas certain de les avoir obtenus à l'état de pureté, et les nombres trouvés par les divers expérimentateurs présentent souvent entre eux des différences plus grandes que les corrections qu'il suffirait de faire subir aux équivalents que nous avons adoptés, pour les faire rentrer dans la loi énoncée. Les huit corps simples qui satisfont à la loi sont, au contraire, ceux dont les équivalents nous

* Un chimiste anglais, le docteur Prout, a le premier énoncé cette loi, il y a environ trente ans. Sa confiance dans l'exactitude de cette loi était telle, qu'il n'hésitait pas à altérer, d'une manière arbitraire, les valeurs numériques que les expériences directes avaient données pour les équivalents des corps simples, afin de les rendre des multiples exacts de celui de l'hydrogène. Les idées de Prout ne furent pas adoptées par les chimistes du continent. C'est M. Dumas qui, par ses déterminations précises des équivalents de l'hydrogène, du carbone et de quelques corps simples métalliques, a appelé de nouveau l'attention sur ce point, en montrant la seule méthode par laquelle il soit possible de décider la question.

sont connus avec le plus de certitude, et ont été déterminés, dans ces derniers temps, par un grand nombre d'expériences parfaitement concordantes.

Parmi les corps simples qui font exception, il n'y en a qu'un seul, le chlore, qui ait été l'objet, et tout récemment, d'un grand nombre d'expériences ayant pour but spécial de décider si son équivalent pouvait être considéré comme un multiple de celui de l'hydrogène. Celles de ces expériences qui inspirent le plus de confiance aux chimistes ont donné le nombre 443,2, celui de l'oxygène étant représenté par 100. Dans l'hypothèse où l'équivalent de l'hydrogène est égal à 1,00, celui du chlore devient d'après ces expériences 35,45; il n'est donc pas un multiple exact de l'équivalent de l'hydrogène.

Nous verrons, par la suite, que les équivalents d'un certain nombre de corps simples métalliques, déterminés avec beaucoup de soin dans ces dernières années, sont des multiples exacts de celui de l'hydrogène; tandis que d'autres n'ont pas présenté des rapports aussi simples.

Nous ne déciderons donc pas si la loi précitée doit être admise pour tous les corps simples, ou si elle ne s'applique qu'à un certain nombre d'entre eux. Il est possible qu'il n'y ait qu'un groupe de corps simples dont les équivalents soient des multiples de celui de l'hydrogène, et que, pour tous les autres, leurs équivalents soient des multiples de l'équivalent d'un autre corps simple, ou même, qu'ils soient représentés par une somme dont l'un des termes soit un multiple de l'équivalent de l'hydrogène, et dont les autres termes soient des multiples des équivalents d'un ou de plusieurs autres corps simples.

L'attention des chimistes est aujourd'hui dirigée sur cette importante question, et l'on peut espérer que leurs efforts réunis en donneront bientôt la solution.

FIN DU TOME PREMIER.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME PREMIER

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME PREMIER

